

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE



LIBEREC 2009

DANA SEIDLOVÁ

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

KATEDRA NETKANÝCH TEXTILIÍ

Studijní program: Textilní inženýrství

Studijní obor: Netkané textilie

**ZVLÁKŇOVÁNÍ BIODEGRADABILNÍHO POLYMERU
Kyseliny mléčné**

**ELECTROSPINNING OF BIODEGRADABLE POLY-
LACTIC ACID**

Autor: Dana Seidlová

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Lenka Martinová, CSc.

Počet stran: 79

Počet obrázků: 29

Počet tabulek: 22

Počet příloh: 3

Zde bude zadání práce

Prohlášení

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovávala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č.121/2000 Sb. o právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci, dne 23. 5. 2009

.....

Podpis

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala doc. Ing. Lence Martinové CSc. za konzultace a odborné vedení při zpracování mé diplomové práce. Dále mé poděkování patří pracovníkům Katedry netkaných textilií za ochotné poskytování informací a pomoc při experimentu.

V neposlední řadě bych také chtěla poděkovat rodičům, sestrám, příteli a jeho rodině za lásku, podporu a povzbuzení, které mi poskytovali po celou dobu mého studia.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá studiem elektrostatického zvlákňováním biodegradabilního polymeru kyseliny mléčné. Je rozdělena na teoretickou a experimentální část.

První část práce obsahuje teoretické poznatky o biodegradabilních materiálech, především však kyselině polymléčné a možnostech její biodegradace, dále pak o teorii rozpustnosti látek, Hansenových parametrech rozpustnosti, Hildebrandově parametru rozpustnosti a jejich vlivu na elektrostatické zvlákňování polymerních roztoků.

Experimentální část se zabývá elektrostatickým zvlákňováním polymeru kyseliny mléčné s cílem vytvořit nanovláknennou vrstvu. Tomu však předchází naleznutí vhodných parametrů zvlákňování, rozpouštědel a jejich směsí pro přípravu polymerních roztoků, ze kterých by elektrostatické zvlákňování probíhalo co nejlépe.

V další části experimentu se vyšetřuje vliv solí na průběh elektrostatického zvlákňování.

Klíčová slova: biodegradabilita, kyselina polymléčná, elektrostatické zvlákňování, Hansenovy parametry rozpustnosti

Anotation

This diploma paper deals with studying the electrospinning of biodegradable poly-lactic acid. The paper is divided into the theoretical and experimental part.

The first part of this paper includes theoretical background of biodegradable materials, particularly poly-lactid acid and possibilities of its biodegradability, then the theory of solubility of materials, Hansen solubility parameters, Hildebrand solubility parameter and their influence on electrospinning of polymer solutions.

The experimental part covers the electrospinning of poly-lactid acid with the aim of creation of nanofibers layer. This is preceded by the selection of suitable electrospinning parameters, solvents and their combination for preparation of polymer solutions, in which the electrospinning would work best.

The effects of salts on electrospinning process are researched in the next part of the experiment.

Keywords: biodegradability, poly-lactid acid, electrospinning, Hansen solubility parameters

Seznam symbolů a zkratek

| Symbol | Jednotka | Význam |
|-------------------|---|---|
| PLA | | kyselina polymléčná |
| PCL | | poly-ε-kaprolakton |
| POE | | polyoxyethylen |
| PVA | | polyvinylalkohol |
| PET | | polyethylentereftalát |
| PBS | | polybutylen sukcinát |
| PHB | | poly-3-hydroxybutyrát |
| PEG | | polyethylenglykol |
| PGA | | kyselina polyglykolová |
| PLLA | | kyselina L-polymléčná |
| PVC | | polyvinylchlorid |
| PP | | polypropylen |
| PES | | polyester |
| PF | | pyridinium formiate |
| DMF | | N,N – dimethylformamid |
| THF | | tetrahydrofuran |
| DMSO | | dimethylsulfoxid |
| TEACH | | tetraethylamonium chlorid |
| TEAB | | tetraethylamonium bromid |
| TBACH | | tetrabutylamonium chlorid |
| HSP | | Hansenův parametr rozpustnosti |
| H ₂ O | | voda |
| CHCl ₃ | | chloroform |
| p. a. | | pro analýzu |
| 3D | | trojrozměrný prostor |
| 1D | | jednorozměrný prostor |
| SEM | | snímek rastrovacího elektronového mikroskopu |
| FTIR | | infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací |
| kap. | | kapitola |
| kol. | | kolektiv |
| Mn | [g.mol ⁻¹] | číselná molekulová hmotnost |
| l _v | [J.kg ⁻¹] | výparné skupenské teplo |
| E _{koh} | [J.mol ⁻¹] | kohezní energie |
| c | [J.cm ⁻³] | hustota kohezní energie |
| ΔH | [J.mol ⁻¹] | molární enthalpie tání |
| R | [J.K ⁻¹ .mol ⁻¹] | univerzální plynová konstanta |
| T | [K] | teplota |
| V _m | [cm ³ .mol ⁻¹] | molární objem |

| | | |
|--------------|---|--|
| E_d | $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ | nepolární složka kohezní energie |
| E_p | $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ | polární složka kohezní energie |
| E_h | $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ | složka tvořená vodíkovými můstky |
| δ_t | $[\text{MPa}^{1/2}]$ | celkový Hildebrandův parametr |
| δ_d | $[\text{MPa}^{1/2}]$ | HSP nepolární složky |
| δ_p | $[\text{MPa}^{1/2}]$ | HSP polární složky |
| δ_h | $[\text{MPa}^{1/2}]$ | HSP vodíkových můstků |
| R | $[\text{MPa}^{1/2}]$ | poloměr rozpustnostní sféry polymeru |
| T_g | $[\text{°C}]$ | teplota skelného přechodu |
| T_m | $[\text{°C}]$ | teplota tání |
| T_v | $[\text{°C}]$ | teplota varu |
| M_m | $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$ | molární hmotnost |
| ρ | $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$ | hustota |
| ϵ_r | $[-]$ | relativní permitivita |
| ϵ_0 | $[\text{F} \cdot \text{m}^{-1}]$ | permitivita vakua |
| p^x | $[\text{kPa}]$ | tlak nasycených par při označené teplotě |
| p | $[10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}]$ | dipólový moment |
| D | $[\text{C} \cdot \text{m}^{-2}]$ | elektrická indukce |
| E_0 | $[\text{V} \cdot \text{m}^{-1}]$ | intenzita elektrického pole |
| E | $[\text{V} \cdot \text{m}^{-1}]$ | intenzita el. pole v látkovém prostředí |
| RH | $[\%]$ | relativní hmotnost |
| F_d | $[\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} / \text{mol}]$ | skupinový příspěvek disperzních sil |
| F_p | $[\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} / \text{mol}]$ | skupinový příspěvek polárních sil |
| $D_{(S-P)}$ | $[\text{MPa}^{1/2}]$ | vzdálenost mezi rozpouštědlem a centrem rozpustnostní sféry polymeru |

Obsah

| | |
|--|----|
| Úvod..... | 10 |
| Teoretická část..... | 11 |
| 1 Biodegradabilita..... | 11 |
| 1.1 Klasifikace biodegradabilních polymerů | 11 |
| 1.2 Testování biodegradability..... | 12 |
| 1.3 Proces biodegradace | 13 |
| 1.4 Využití biodegradabilních materiálů v medicíně..... | 15 |
| 2 Kyselina polymléčná (PLA)..... | 16 |
| 2.1 Výchozí suroviny pro výrobu PLA..... | 16 |
| 2.2 Výroba PLA | 17 |
| 2.2.1 Polykondenzace kyseliny mléčné | 18 |
| 2.2.2 Polymerizace s otevřením kruhu..... | 18 |
| 2.3 Vlastnosti PLA | 19 |
| 2.4 Mísitelnost PLA..... | 20 |
| 2.5 Biodegradace PLA..... | 20 |
| 2.6 Kompostování PLA | 21 |
| 2.7 Použití PLA..... | 22 |
| 3 Elektrostatické zvlákňování (electrospinning)..... | 22 |
| 3.1 Princip elektrostatického zvlákňování | 23 |
| 3.2 Metoda Nanospider..... | 24 |
| 3.3 Parametry procesu elektrostatického zvlákňování..... | 24 |
| 3.4 Zjištění optimálních parametrů pro electrospinning PLLA..... | 25 |
| 3.5 Electrospinning PLA..... | 26 |
| 4 Rozpustnost polymerů | 26 |
| 4.1 Rozpouštědla | 26 |
| 4.2 Parametr rozpustnosti..... | 28 |
| 4.2.1 Vypařování | 28 |
| 4.2.2 Hustota kohezí energie | 28 |
| 4.2.3 Van der Waalsovy síly | 29 |
| 4.3 Hansenův parametr rozpustnosti..... | 30 |
| 4.4 Vyhodnocování HSP..... | 31 |
| 4.4.1 3-D model..... | 31 |
| 4.4.2 2-D graf | 32 |
| 4.5 Viskozita polymerních roztoků a HSP..... | 32 |
| 4.6 Metody určování parametru rozpustnosti..... | 33 |
| 5 Shrnutí teoretické části | 34 |
| 6 Teze experimentální části | 34 |
| Experimentální část..... | 35 |

| | | |
|--------|---|----|
| 7 | Použitý polymer | 35 |
| 7.1 | PLA ve formě vláken..... | 35 |
| 7.2 | PLA ve formě prášku..... | 35 |
| 7.3 | PLA ve formě granulí | 36 |
| 8 | Vlastnosti použitých rozpouštědel..... | 37 |
| 9 | Použitá zařízení | 39 |
| 9.1 | Laboratorní zařízení pro zvlákňování z tyčky | 39 |
| 9.3 | Laboratorní zařízení pro zvlákňování z válečku..... | 40 |
| 9.4 | Poloprovozní zařízení pro zvlákňování z válečku | 41 |
| 10 | Volba vhodných rozpouštědel a jejich směsí | 41 |
| 10.1 | Diskuse výsledků..... | 44 |
| 11 | Výpočet Hansenova parametru pro polymer PLA | 45 |
| 11.1 | Diskuse výsledků..... | 47 |
| 12 | Příprava roztoků podle jejich HSP | 47 |
| 12.1 | Diskuse výsledků..... | 52 |
| 13 | Hodnocení zvlákňování | 53 |
| 13.1 | Grafické znázornění | 53 |
| 13.1.1 | Diskuse výsledků..... | 54 |
| 13.2 | Matematické znázornění | 55 |
| 13.2.1 | Diskuse výsledků..... | 56 |
| 14 | Příprava vzorků pro zvlákňování na ojehleném válečku | 57 |
| 14.1 | Diskuse výsledků..... | 60 |
| 15 | Zhodnocení vlivu ostatních parametrů na elektrostatické zvlákňování | 61 |
| 15.1 | Vliv solí na elektrostatické zvlákňování | 61 |
| 15.1.1 | Diskuse výsledků..... | 63 |
| 15.2 | Vliv rozdílnosti použitých polymerů PLA na elektrostatické zvlákňování..... | 63 |
| 15.2.1 | Diskuze výsledků | 65 |
| 15.3 | Vliv morfologie válečku na elektrostatické zvlákňování | 65 |
| 15.3.1 | Diskuze výsledků | 67 |
| | Závěr | 68 |
| | Seznam použité literatury | 70 |
| | Seznam příloh..... | 73 |
| | Příloha A – Seznam vzorků..... | 74 |
| | Příloha B – Vypočítané HSP složky pro všechny směsi rozpouštědel | 76 |
| | Příloha C - Vypočítané vzdálenosti rozpouštědel a jejich směsí od centra rozpustnostní sféry polymeru | 78 |

Úvod

Ve světě se ročně vyprodukuje 200 milionů tun plastů vyrobených z ropy. Necelá čtvrtina odpadů z nich se recykluje a zbytek končí na skládkách, kde se rozkládají až 250 let. Země je zamořena plastovým odpadem, který narušuje a znečišťuje ekosystém a životní prostředí. Biodegradabilní materiály by tak mohly zklidnit spory o znečišťování životního prostředí a snížit závislost na fosilních zdrojích.

Existuje celé spektrum biologicky rozložitelných polymerů. V blízké budoucnosti si budeme muset zvyknout především na zkratku PLA (poly-lactic acid). Kyselina polymléčná má jednu výraznou přednost – svými vlastnostmi se podobá polyethylenu a polypropylenu a lze ji využít prakticky místo nich. Její výroba je ale zatím stále dražší než výroba běžných polyolefinů. Své místo již PLA našla v obalové technice, pro tuto diplomovou práci je však důležitější její uplatnění v bio-medicíně. Lidské tělo se s PLA velmi dobře snáší a vzhledem k tomu, že je biologicky odbouratelná a její metabolity netoxické, bez problémů ji vstřebává.

Cílem této práce je vytvořit metodou elektrostatického zvlákňování nanovlákenou vrstvu z biodegradabilního polymeru kyseliny mléčné, která by byla vhodná pro následné aplikace ve tkáňovém inženýrství. Jedním z úkolů je nalézt vhodná rozpouštědla a jejich směsi tak, aby se v nich PLA rozpouštěla a vzniklé polymerní roztoky byly elektrostaticky zvláknitelné metodou Nanospider. V dalším kroku se zaměřit na parametry rozpouštění a jejich vliv na průběh electrospinningu. Dále vyšetřit vliv solí na průběh elektrostatického zvlákňování PLA.

Teoretická část

V této části diplomové práce jsou popsány jednotlivé poznatky týkající se biodegradabilních materiálů, elektrostatického zvlákňování, vlastností a výroby polymeru kyseliny mléčné.

1 Biodegradabilita

Biodegradabilita je specifická vlastnost daného materiálu, která definuje jeho kompletní biologickou rozložitelnost. Výrobky z biodegradabilních materiálů nepodléhají degradaci a jsou plnohodnotnou plastickou hmotou, dokud se nedostanu do prostředí bohatého na vlhkost a mikroorganismy, jakým je například kompost [1].

Schopnost materiálu podléhat biologickému rozkladu nesouvisí s jejich původem, tedy s tím, zda byly vyprodukovány v přírodě, nebo v chemickém reaktoru, ale s jejich chemickou strukturou, která dává předpoklad možného hydrolytického nebo oxidačního štěpení makromolekul. V současné době se vyrábí řada syntetických polymerů, které splňují kritéria biodegradovatelnosti. K nejvýznamnějším patří kyselina polymléčná (PLA), poly-ε-kaprolakton (PCL), polyoxyethylen (POE), polyvinylalkohol (PVA), dále alifatické polyestery na bázi diolů a dikarboxylových kyselin (Bionolle), aromaticko-alifatické kopolyestery (Ecoflex) a polyesteramidy. Ve většině případů jsou však ceny těchto polymerů několikanásobně vyšší ve srovnání s polyolefiny, a to zásadně limituje možnosti jejich technických aplikací. Samotná PLA a PCL mají v současné době hlavní uplatnění v medicíně, např. jako šicí materiál v chirurgii, implantáty, nebo se využívají pro řízené uvolňování léčiv [2].

1.1 Klasifikace biodegradabilních polymerů

Není jednoduché rozhodnout, podle čeho se mají biodegradabilní polymery klasifikovat. Mohou se třídit podle chemického složení, metody výroby, ekonomického významu, aplikace, atd. Jednotlivá třídění poskytují jinou a užitečnou informaci. V následujícím přehledu jsou biodegradabilní materiály (biopolymery) rozděleny podle svého původu do dvou skupin: na přírodní polymery (polymery pocházející z přírodních zdrojů) a na syntetické polymery (polymery syntetizované ze surové ropy).

Biopolymery z přírodních zdrojů zahrnují z chemického hlediska šest podskupin:

- polysacharidy (např. škrob, celulóza, lignin, chitin),
- proteiny (např. želatina, kasein, pšeničný lepek, hedvábí a vlna),
- lipidy (např. rostlinné oleje, včetně ricinového oleje a živočišných tuků),
- polyestery produkované mikroorganismy nebo rostlinami (např. polyhydroxy-alkanoáty, poly-3-hydroxybutyrát),
- polyestery syntetizované z přírodních monomerů (kyselina polymléčná),
- skupina různých polymerů (přírodní kaučuky, směsi polymerů).

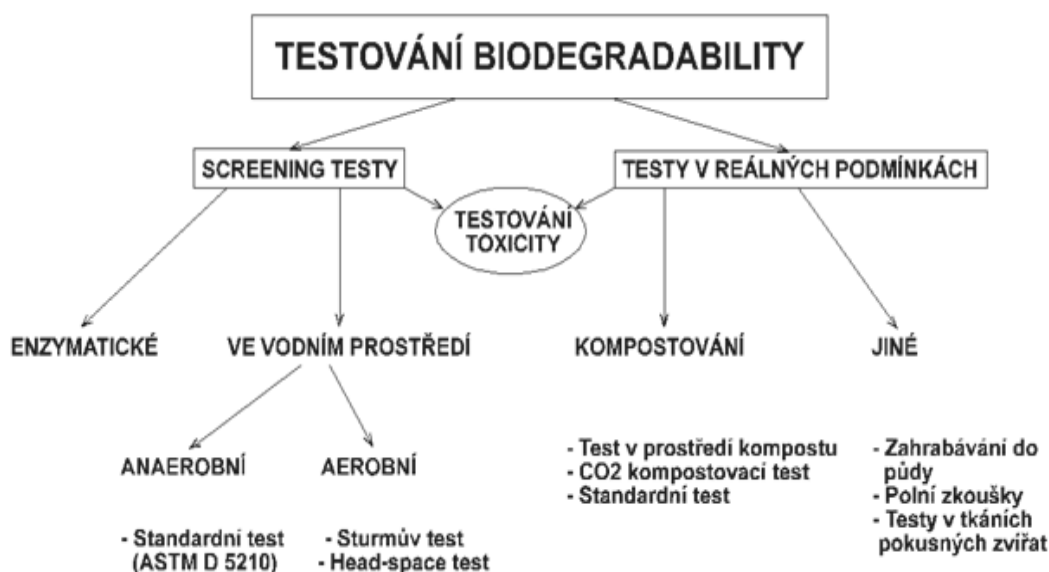
Biopolymery z nerostných zdrojů zahrnují čtyři podskupiny:

- alifatické polyestery (např. kyselina polyglykolová, polykaprolakton, polybutylen sukcinát),
- aromatické polyestery nebo směsi dvou jejich druhů (např. polybutylen sukcinát tereftalát),
- polyvinylalkoholy,
- upravené polyolefiny (polyetylen a polypropylen se specifickými látkami, které jsou citlivé na teplo a světlo).

Kyselina polymléčná je zde zařazena do kategorie biopolymerů z přírodních zdrojů, protože její monomer (kyselina mléčná) je v současnosti vyráběn především kvašením. Lze ji zařadit i do kategorie syntetických alifatických polyesterů, protože monomer může být syntetizovaný z nafty [3].

1.2 Testování biodegradability

Biodegradabilita prvních biodegradabilních plastů byla testována metodami vyvinutými pro studium schopnosti plastů odolávat mikrobiálnímu napadení. Tyto testy byly později nahrazeny metodami, které stanovují koncové produkty mikrobiálního metabolismu. Aby byly splněny všechny požadavky na testování biodegradability plastů, byla vyvinuta řada metodik pokrývajících téměř celé spektrum prostředí, ve kterých plasty končí po jejich upotřebení. Některé z nich jsou zakresleny do schématu v obr. 1 [4].



Obr. 1 Možnosti testování biodegradability [4].

Většina těchto zkušebních metod měří procento přeměny uhlíku ze zkoušeného biodegradabilního plastu na CO_2 a CH_4 v aerobním a anaerobním prostředí. Absence polymeru a jeho zbytků v prostředí signalizuje kompletní biodegradaci, zatímco neúplná biodegradace může zanechat zbytky polymeru. Selhání v jednom testu ještě nevylučuje biodegradaci, pouze signalizuje, že při podmínkách prostředí anebo doby působení, při kterých se experiment prováděl, biodegradace nenastala nebo nebyla úplná. Pro celkové zhodnocení biodegradability daného polymeru je obvykle potřeba více než jen jedna zkušební metoda [5].

1.3 Proces biodegradace

Existuje několik způsobů, jak může polymer ve svém prostředí degradovat. Tyto způsoby zahrnují biodegradaci, fotodegradaci, oxidaci a hydrolýzu. Tyto procesy jsou často veřejností chápány jako jeden a týž, přitom ale každý z nich vede k jiným, zcela odlišným výsledkům. Často se rozklad na malé, pouhým okem neviditelné části chápe jako biodegradace, ale ve skutečnosti mohou tyto části v přírodě ještě dlouhou dobu zůstat.

Pokud budou biodegradabilní polymery umístěny v bioaktivním prostředí, jako je např. kompost, budou se díky činnosti bakterií a hub rozkládat na oxid uhličitý a vodu. Tento biodegradační proces probíhá ve dvou krocích: (i) depolymerizace nebo štěpení polymerního řetězce na oligomer, (ii) mineralizace oligomerů. Proces depolymerizace nastává vně mikroorganismu a jsou při něm využity endo- a exogenní

enzymy. Endogenní enzymy způsobují náhodné štěpení hlavního řetězce, zatímco exogenní enzymy způsobují následné štěpení koncového monomeru v hlavním řetězci polymeru. Po depolymerizaci se vytvoří oligomerní tříšť z dostatečně malých částic. Tyto částice se převedou do buňky, kde zmineralizují. Mineralizace je definovaná jako přeměna polymeru na biomasu, minerály, vodu, CO_2 , CH_4 a N_2 . Mineralizace obvykle nastává vnitrobuněčně.

Základním požadavkem pro zahájení procesu biodegradace je, aby polymerní řetězec obsahoval chemické vazby, které jsou náchylné k enzymatické hydrolýze nebo oxidaci. Nejběžnější chemická reaktivní skupina s těmito charakteristickými rysy je obsažena v esterech. Další faktory, které ovlivňují stupeň degradace, jsou rozvětvenost, hydrofilnost/hydrofobnost, molekulová hmotnost, krystalinita, prostorové uspořádání atomů, ohebnost řetězců a jejich tvar. Polysacharidy a proteiny jsou vhodné pro enzymatické působení díky své hydrofilní povaze. Biodegradabilitu také zvětšuje menší rozvětvení a nižší krystalinita. Dalším požadavkem pro biodegradaci je existence vhodných mikroorganismů, které vylučují specifické enzymy, potřebné pro depolymerizaci a mineralizaci daného polymeru. Tyto dva kroky v procesu biodegradace však nemusí zajišťovat stejné mikroorganismy. Polymery, které se vyskytují v přírodě, jako např. polysacharidy, proteiny a celulóza, jsou velmi snadno biodegradabilní díky mnoha mikroorganismům, které jsou v přírodě běžně dostupné a které produkují enzymy k metabolizaci těchto sloučenin.

Rozhodující podmínkou pro biodegradabilní proces je správně nastavené prostředí, které bude vybraným mikroorganismům dobře vyhovovat. Faktory ovlivňující růst mikroorganismů zahrnují vhodný interval teploty a vlhkosti, typ a koncentrace solí, přítomnost kyslíku (od aerobního k anaerobnímu prostředí), stopové prvky, pH, oxidačně-redukční potenciál, stálost prostředí a tlak. Jestliže nebude jakýkoli z těchto faktorů ve vhodném rozsahu, stupeň biodegradace se sníží nebo zastaví, dokud se neobnoví správné podmínky. Velice odlišné prostředí poskytuje kal, mořská voda, skládky odpadů, kompost nebo zemina, a proto může být stupeň degradace pro jednotlivá prostředí různý. Je možné, že polymery, které jsou rozložitelné v jednom prostředí, se mohou, ale nemusejí rozkládat v jiném prostředí. Protože je většina skládek odpadů biologicky inertních, pro biodegradabilní polymery je nejvhodnější kompostování.

Kompostování je zrychlený biologický proces rozkladu, který má potenciál zmírnit krizi týkající se tuhých odpadů, která existuje v mnoha částech světa.

Kompostovatelnost je definována jako schopnost podstoupit biologický rozklad v místě kompostu, při kterém není materiál vizuálně rozlišitelný a rozkládá se na oxid uhličitý, vodu, anorganické látky a biomasu. Pro splnění požadavků kompostovatelnosti např. u standardu testu ASTM D5338 – 93, popsaného v [6], se musí 60% homopolymeru a 90% směsi nebo kopolymerů mineralizovat během šesti měsíců. Po nanesení zeminy na kompost by se měl zbývající materiál pomocí mikroorganismů převést na oxid uhličitý. Žádný ze zbývajících materiálů a jejich přísad by neměl nepříznivě ovlivnit kvalitu kompostu, tzn., že by kompost neměl být toxický a neměl by zabraňovat růstu rostlin [5].

Ve své podstatě je skoro každý materiál biodegradabilní, jde však o to, za jak dlouhý časový úsek. Zatímco výrobky z biodegradabilních plastů se rozkládají v řádu minut, týdnů nebo měsíců (materiál z kukuřice Mater-Bi se ve vodě rozpustí během několika minut, kompostovatelné fólie do 90-ti dnů), tak například křídový papír se kompletně rozloží za cca 12 měsíců, hliník za cca 400 let a některé materiály jako například sklo nebo PET se rozloží až za miliony let [1].

1.4 Využití biodegradabilních materiálů v medicíně

Zájem o biodegradabilní materiály pro použití v biomedicinském inženýrství se v průběhu minulé dekády výrazně zvýšil. Je to především dáno tím, že má tato skupina biomateriálů dvě významnější výhody, což materiály, které nejsou biodegradabilní, nemají. Za prvé nevyvolávají trvalé chronické odezvy na cizorodé materiály díky tomu, že jsou lidským tělem postupně absorbovány a nezanechávají po sobě trvalé stopy v místě implantace. Za druhé se některé z nich osvědčily při regeneraci tkání, tzv. tkáňovém inženýrství, díky své interakci mikroorganického rozkladu s imunitními buňkami, jako jsou makrofágy. Proto se implantáty vyrobené z biomateriálů mohou používat jako dočasné scaffoldy pro regeneraci tkání. Jedním z perspektivních směrů v 21. století je léčba zranění, nemocí a starých tkání.

Ačkoli první a komerčně nejvíce významné biomateriály pocházejí z lineárních alifatických polyesterů, jako jsou polyglykolidy a polylaktidy z poly(α -hydroxy) kyseliny, současná příprava nových syntetických a přírodních biomateriálů rozšiřuje okruh působnosti za tuto skupinu jednoduchých polyesterů. Tyto nové, komerčně důležité biomateriály zahrnují polyorthoestery, polyanhydridy, polysacharidy, polyesteramidy, polyiminokarbonáty nebo polykarbonáty, poly- β -hydroxybutyrát, poly-

ϵ -kaprolakton, polyaminokyseliny, pseudo-polyaminokyseliny a kopolymery odvozené z aminokyselin.

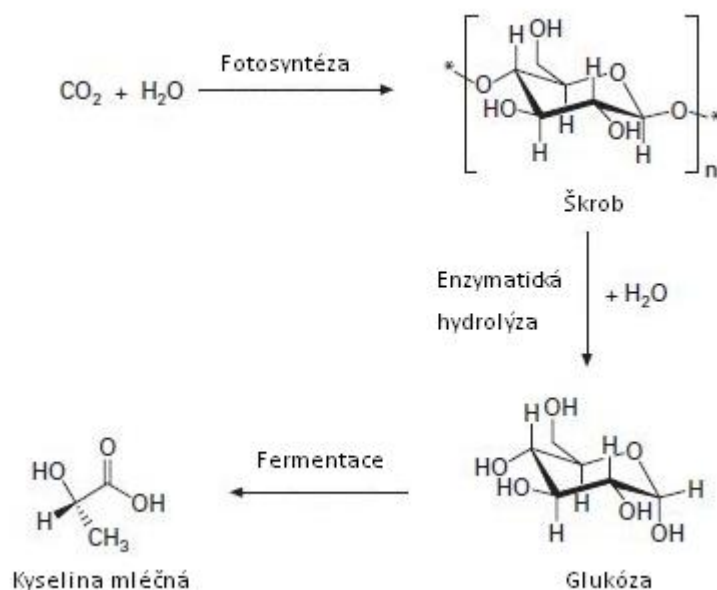
Jednou z největších biomedicínských aplikací, ve kterých se komerčně používají biomateriály, je řízené dávkování léčiv. Jako materiály se pro tyto aplikace používají polyanhydridy a polyorthoestery. Dále se biomateriály, obzvláště jejich zcela vstřebatelné směsi, experimentálně používají v oblasti ortopedie. Přijetí ortopedických implantátů může být omezeno základními mechanickými vlastnostmi a rychlostí biodegradace. Kromě komerčních použití popsaných výše se biomateriály experimentálně používají jako cévní štěpy, cévní stenty, spojky pro propojení cév, kanálky pro růst nervů, protézy vazů a šlach, stenty pro operaci močovodu pro přesné umístění švů a mnoho dalších [5].

2 Kyselina polymléčná (PLA)

Kyselina polymléčná (PLA) je známa již přibližně 20 let. Tento termoplast je 100% výrobkem z kukuřice, jako surovina k výrobě však mohou sloužit i jiné obnovitelné zdroje sacharidů ve formě škrobu nebo cukrů jako ječmen, cukrová řepa nebo zemědělské odpady s fermentovatelnými rostlinnými cukry. Největší předností PLA je její biologická odbouratelnost v přírodě a při kompostování [7].

2.1 Výchozí suroviny pro výrobu PLA

U tradičních syntetických polymerů se jako zdroj monomerů využívá nafta a benzin. Tato fosilní paliva se obnovují miliony let a jejich rezervy klesají. Na rozdíl od toho pochází monomer používaný pro výrobu kyseliny polymléčné z každoročně obnovitelných plodin. Energie ze slunce podporuje fotosyntézu uvnitř rostlinných buněk. Oxid uhličitý a voda z ovzduší jsou převedeny do škrobu. Škrob se z rostlin snadno extrahuje a převádí na kvasitelný cukr (glukózu) enzymatickou hydrolýzou. Uhlík a další základní prvky v těchto přírodních cukrech jsou pak během kvašení převedeny na kyselinu mléčnou, viz obr. 2.

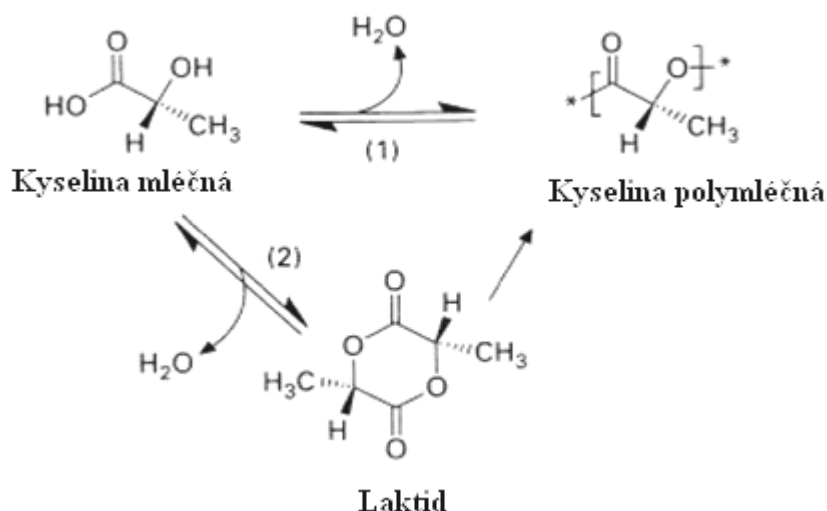


Obr. 2 Výroba kyseliny mléčné z obnovitelných zdrojů [8].

V současnosti je nejlevnějším a nejhojnějším zdrojem cukru dextróza (glukóza) z obilí. Velikost pozemků nutných pro produkci výchozího produktu je minimální. Například v Americe výroba 500 000 tun PLA vyžaduje méně než 0,5% každoroční úrody obilí. Kromě toho existují další způsoby získávání škrobu nebo cukru. Při zlepšení techniky kvašení se zlepšuje i produkce PLA, a pokud se výroba rozšíří do dalších oblastí, je docela pravděpodobné, že by se časem pro její výrobu mohly použít i další materiály, jako je tráva a dokonce biomasa, protože výrobci nejsou vázáni jen na potravinové plodiny [8].

2.2 Výroba PLA

Polymer se vyrábí buď přímou kondenzací kyseliny mléčné (1), nebo pomocí cyklického přechodného dimeru (laktidu) během procesu otvírání kruhu (2), jak je znázorněno na obr. 3 [8].



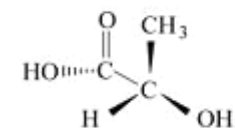
Obr. 3 Polymerizace kyseliny mléčné na PLA přímou kondenzací nebo otevřením kruhu přes laktid [8].

2.2.1 Polykondenzace kyseliny mléčné

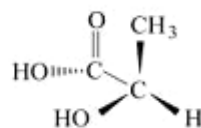
Tento proces spočívá v odstranění vody vzniklé kondenzací, používá rozpouštědlo a vakuum při vysoké teplotě. Touto cestou se může vyrobit pouze polymer s nízkou molekulovou hmotností, a to především kvůli potížím s odstraněním vody a nečistot. Další nevýhodou tohoto postupu představuje požadavek relativně velkého reaktoru potřebného pro vypařování, znovuzískání rozpouštědla a racemizace. Více se proto používá polymerizace s otevřením kruhu [8].

2.2.2 Polymerizace s otevřením kruhu

Tato metoda představuje způsob výroby vysokomolekulárního polymeru. Díky pokrokům, ke kterým v poslední době došlo v oblasti kvašení dextrózy, došlo také k významnému snížení nákladů na výrobu kyseliny mléčné. Mikrobiálním kvašením cukru se s velkou výtěžností a malými náklady získává disymetrická kyselina mléčná. Disymetrické molekuly existují jako zrcadlové obrazy, nebo jako prostorové izomery (stereoizomery). Kyselina mléčná existuje ve formě L nebo D stereoizomeru, jak je znázorněno na obr. 4 [3].



Kyselina L-mléčná

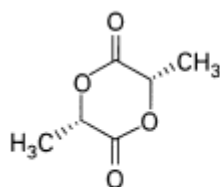


Kyselina D-mléčná

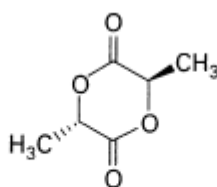
Obr. 4 Prostorové uspořádání kyseliny mléčné - L a D forma [3].

Chemicky vyrobená kyselina mléčná dává směsi racemický charakter. Kvašení je však velmi specifické a v podstatě dovoluje výrobu jednoho většinového stereoizomeru. Kvašením vyrobená kyselina mléčná se skládá z 99,5% L-isomeru a 0,5% D-izomeru [8].

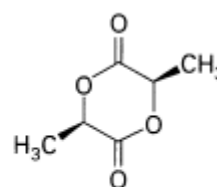
Proces polymerizace s otevřením kruhu je založen na odstranění vody za mírnějších podmínek a probíhá bez přítomnosti rozpouštědla. Výsledkem je meziprodukt, cyklický dimer, označovaný jako laktid. Tento monomer je poté čištěn vakuovou destilací. Polymerizace dimeru s otevřením kruhu se uskutečňuje za tepla, opět bez použití rozpouštědla. Výrobou PLA z laktidů lze získat tři potencionální formy: D,D-laktid nazývaný D-laktid, L,L-laktid nazývaný L-laktid a L,D-laktid nazývaný meso-laktid [8].



L – laktid



Meso – laktid



D - laktid

Obr. 5 Tři možné formy laktidů [8].

2.3 Vlastnosti PLA

PLA má mechanické vlastnosti srovnatelné s polyestery vyrobenými z ropy, zvláště vysoké moduly pružnosti a vysokou tuhost, termoplasticitu a biokompatibilitu. PLA byla klasifikována jako vodoodpudivý polymer, protože v porovnání s vodou rozpustnými a vodou zbobtnalými polymery degraduje pomalu. Její tepelné a mechanické vlastnosti jsou vyšší než u ostatních biodegradabilních polyesterů, např. polybutylen sukcinátu (PBS), poly-3-hydroxybutyrátu (PHB) a poly-ε-kaprolaktonu

(PCL). Prostorové uspořádání atomů v PLA je kvůli disymetrické povaze monomerů kyseliny mléčné komplikované, jak je ukázáno na obr. 3 a obr. 4. Vlastnosti PLA ovlivňuje stereoizomerní poměr L a D. Poly-meso-kyselina mléčná, racemický polymer získaný z ekvimolární směsi D a L kyseliny mléčné, je amorfní, se slabšími mechanickými vlastnostmi a není opticky aktivní. Poly-L-kyselina mléčná a poly-D-kyselina mléčná jsou semikrystalické, jsou opticky aktivní a mají identické chemické a fyzikální vlastnosti [3]. Polymerizací s otevřením kruhu opticky aktivních laktidů se vyrábí polymery s velkým rozsahem molekulových hmotností s různým množstvím a pořadím D-laktidu v hlavním řetězci polymeru. Polymery s vysokou hodnotou L-laktidu se používají na výrobu krystalických polymerů, zatímco materiály s vyšší hodnotou D-laktidu (>15%) jsou více amorfní. V závislosti na čistotě laktidů je možné vyrábět polymery o různých molekulových hmotnostech. Změnou množství a pořadí mléčné D-jednotky v hlavním řetězci polymeru můžeme měnit vlastnosti výrobku. Tyto změny se odrážejí na molekulových vlastnostech, na chování při rozpouštění, na tepelných vlastnostech a dalších [8].

2.4 Mísitelnost PLA

PLA je mísitelná s dalšími stereoizomery, např. poly-D,L-kyselinou mléčnou, přičemž vzniklé směsi mají odlišné vlastnosti v závislosti na poměru obou složek. Je také známo, že může PLA tvořit mísitelné směsi s dalšími polymery, např. polyethylenoxidem (PEO), polyvinylacetátem (PVA), polyethylenglykolem (PEG), polybutylen sukcinátem (PBS) a kopolymerem polyvinylacetát-co-vinylalkoholem. Aby se PLA dala využívat na polí spotřebních plastů, musí se docílit nejen podstatného snížení ceny tohoto polymeru, ale také spolehlivých a regulovatelných technických procesů [3].

2.5 Biodegradace PLA

Biologická degradace PLA je pomalejší než dalších alifatických polyesterů, jako jsou PBS a PCL [3]. Naopak v porovnání s polystyrenem a polyethylenem, u kterých se doba degradace pohybuje od 500 – 1000 let, je degradace PLA poměrně rychlá, v rozmezí 6 měsíců až 2 let [9].

PLA degraduje ve vlhku a při zvýšené teplotě. Environmentální degradace PLA nastává ve dvou fázích. Během počáteční fáze se řetězce s vysokou molekulovou

hmotností hydrolyzují na oligomery s nižší molekulovou hmotností. Tento proces je velmi pomalý, ale může se zrychlit pomocí kyselin nebo zásad, a je ovlivněn teplotou a stupněm vlhkosti. V jeho důsledku dochází k významné změně v chemické struktuře materiálu. Snížení molekulové hmotnosti a změna distribuce molekulové hmotnosti PLA během hydrolýzy v kyselém prostředí pokračuje hlavně hromadným mechanismem eroze. Křehnutí PLA nastává během tohoto kroku v bodě, ve kterém se číselná molekulová hmotnost M_n snižuje na méně než 40 000. V této hodnotě M_n pokračují mikroorganismy v degradaci převáděním nízkomolekulárních složek na kysličník uhličitý, vodu (za přítomnosti kyslíku) nebo metan (bez přítomnosti kyslíku) [3].

2.6 Kompostování PLA

U produktů širších než 1 mm je degradace rychlejší uvnitř než na povrchu kvůli difúzní reakci. Pokud jsou produkty z PLA ponořeny do vodného prostředí, začnou absorbovat vodu a je započato autokatalytické štěpení esterových vazeb. Degradace PLA je citlivá na enzymy, čistá PLA může po 48 hodinách enzymatického působení ztratit až 20% ze své celkové hmotnosti a ztráta hmotnosti při kontrolovaném režimu degradace, tj. degradace bez enzymu, je 1,6%. Kromě činitelů prostředí ovlivňuje degradaci také struktura PLA. Rozhodujícím faktorem vedoucím k degradaci PLA je míra krystalického uspořádání. Krystalická struktura zabraňuje degradaci, protože amorfní část přijímá hydrolýzu prioritně. Vysoce orientovaná PLA s vysokou krystalinitou degraduje pomaleji a může si udržet tvar a mechanické vlastnosti i více než jeden rok. Rychlost enzymatické degradace je také funkcí fyzikálního stárnutí. S vyšším věkem materiálu se snižuje. PLA, která obsahuje více jednotek L-laktidu, degraduje pomaleji ve srovnání s PLA, která obsahuje méně jednotek L-laktidu, protože v materiálech, které obsahují více jednotek L-laktidu se tvoří částečné spirály, takže hlavní řetězec esterových vazeb je zabalený v prostředí hydrofobních metylových skupin. V této struktuře je potlačen přístup molekul vody, což zpomaluje hydrolýzu hlavního řetězce. Přítomnost nízkomolekulárních derivátů kyseliny mléčné a PDLA oligomery zřetelně urychlují rozložitelnost PLA v biotickém prostředí a mechanismus degradace je velmi závislý na obsahu oligomerů [3].

Biodegradaci ovlivňuje i povrchové napětí, protože bioorganismy nebo enzymy by měly k polymerům přilnout. Biodegradace také závisí na okolním prostředí [e]. Zatímco při teplotě 4°C a 100% relativní vlhkosti trvá plné odbourání na CO₂ a vodu

přes 10 let, při 25°C a 20% relativní vlhkosti 4,8 roku, při 60°C trvá za stejné vlhkosti jen 2,5 měsíce [7].

2.7 Použití PLA

Polymer kyseliny mléčné má jednu důležitou vlastnost. Lidské tělo se s ním velice dobře snáší a vzhledem k tomu, že je biologicky odbouratelný, bez problémů jej vstřebává. Do budoucna se proto předpokládá použití samovstřebatelných PLA nití pro šití ran, čímž by odpadlo nepříjemné vytahování stehů. Krom toho se PLA začala používat i pro tvorbu implantátů a v systémech řízeného doručování léčiv. Pro tyto aplikace se využívá především v kombinaci s kyselinou polyglykolovou (PGA) [10].

PLA byla dlouhou dobu kvůli své vysoké ceně, která se pohybovala od 450 – 800 euro za kilo, používána pouze v biomedicínských aplikacích. V nynější době, kdy cena klesla na 2 eura za kilo, začíná se využívat i v jiných odvětvích [3].

Stále více pozornosti přitahuje i použití PLA jako bioplastu. Nejvýznamnější aplikací PLA je dvouosý-orientovaný film pro balení potravin, který výborně pohlcuje pachy.

Materiály ze směsi PLA/škrob jsou vhodné pro různé aplikace, které jsou šetrné k životnímu prostředí, např. kompostovací fólie pro zemědělství, tašky na odpadky, nádobí v rychlém občerstvení a věci na jedno nebo krátkodobé použití.

Ve výrobcích na jedno použití znamenají pro PLA velkou konkurenci levné polymery, např. polyethylen, polypropylen nebo polystyren. Jedním z efektivních kroků je proto snížení ceny PLA, aniž by se zhoršila její vynikající biodegradabilita a zároveň se zachovaly určité mechanické a tepelné vlastnosti [3].

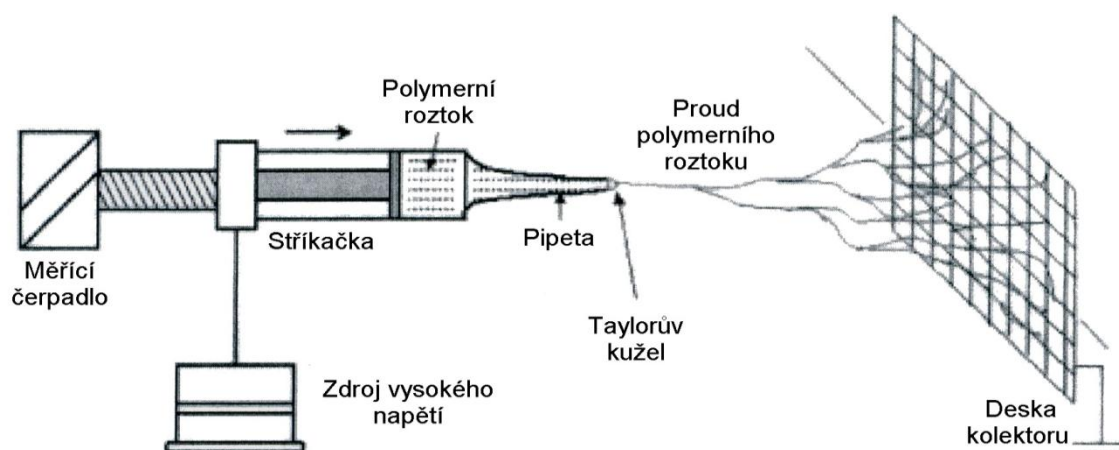
3 Elektrostatické zvlákňování (electrospinning)

Pomocí electrospinningu lze připravit ultra jemná vlákna z polymerního roztoku nebo polymerní taveniny pomocí elektrostatických sil. Nanovlákna jsou vlákna, jejichž průměr je nižší než 1 mikrometr. Elektrostaticky zvlákněná nanovlákna mají řadu významných vlastností, díky nimž se využívají v mnoha aplikacích jako vysoce účinné filtry, separační membrány, výztuhy pro kompozitní materiály, biologické aplikace, tkáňové inženýrství a další. Je možné tvrdit, že nanovlákna patří mezi materiály budoucnosti.

Velmi jemná vlákna s průměrem řádově v desítkách až stovkách nanometrů se vyznačují několika výjimečnými vlastnostmi jako je velký měrný povrch vláken, což je poměr povrchu vláken k jejich objemu, velká pórovitost vlákenné vrstvy a malý rozměr pórů [11].

3.1 Princip elektrostatického zvlákňování

V procesu elektrostatického zvlákňování je využito vysokého napětí k vytvoření elektricky nabitého proudu polymerního roztoku nebo taveniny. Elektroda vysokého napětí je spojena přímo s polymerním roztokem. Roztok je následně zvlákněn kapilárou (zvlákňovací tryskou). V důsledku elektrického pole mezi kapilárou a kolektorem je na povrchu kapaliny indukován elektrický náboj. Vzájemná odpudivost nábojů a stažení povrchových nábojů k opačné elektrodě způsobí sílu přímo opačnou povrchovému napětí. Jak intenzita elektrického pole vzrůstá, hemisférický povrch kapaliny ve špičce kapilární trubičky se prodlužuje, až vytvoří kuželový tvar známý jako Taylorův kužel. Dalším zvýšením elektrického pole je dosaženo kritické hodnoty, při které odpudivá elektrostatická síla překoná povrchové napětí a ze špičky Taylorova kuželu je vypuzen nabitý proud kapaliny, který se v procesu prodlužování stane velmi dlouhým a tenkým. Mezitím se odpaří rozpouštědlo a zanechá po sobě nabitá polymerní vlákna, která vytvoří vlákennou vrstvu na povrchu kolektoru. V případě taveniny vytékající proud ztuhne na své dráze vzduchem od kapiláry ke kolektoru [11].

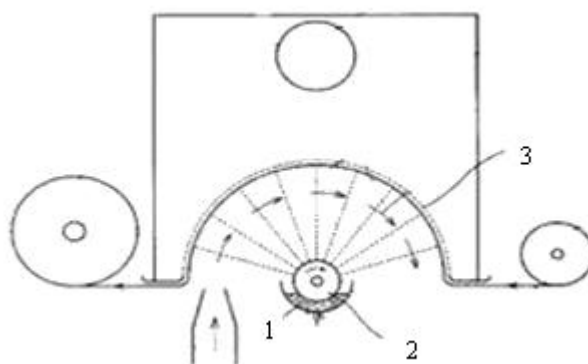


Obr. 6 Schéma principu elektrostatického zvlákňování – horizontální kapilára [12].

3.2 Metoda Nanospider

Tento způsob přípravy nanovláken byl vyvinut na Katedře netkaných textilií Technické univerzity v Liberci, která je od roku 2003 vlastníkem patentu [13].

Hlavní princip spočívá v poznatku, že Taylorovy kužely je možné vytvořit i na tenké vrstvě polymerního roztoku. Metoda tedy nevyužívá k formování vláken žádné trysky a kapiláry a její produktivita je podstatně vyšší než produktivita ostatních metod. Vzhledem k časté toxicitě rozpouštědel je metoda určena pro zpracování vodorozpustných systémů, což nevylučuje možnost vytvořit nanovlákná i z jiných polymerů než těch rozpustných ve vodě. Jak již bylo řečeno, vlákna jsou formována pomocí elektrostatického pole z tenké vrstvy polymerního roztoku a jsou ukládána na kolektoru ve formě vlákenné vrstvy [11].



Obr. 7 Schéma Nanospideru [13].

Polymerní roztok (1) se do elektrického pole pro zvlákňování přivádí povrchem otáčející se nabité elektrody (2), přičemž se na její části, která je přivrácena k protielektrodě (3), vytváří zvlákňovací plocha. [13].

3.3 Parametry procesu elektrostatického zvlákňování

Schopnost polymeru formovat se do vláken je označována jako zvlákňitelnost, ale ve skutečnosti je to soubor vlastností, které tuto schopnost ovlivňují. Parametry jsou rozděleny na procesní a systémové.

Mezi procesní charakteristiky patří intenzita elektrického pole a elektrický proud procesu, vzdálenost kolektoru od zvlákňovací trysky nebo kapiláry, okolní parametry

(teplota, vlhkost a rychlost vzduchu v komoře) a pohyb cílové plochy, pokud se pohybuje.

Systémové parametry jsou především vlastnosti zvlákňovaného materiálu a jsou to molekulová hmotnost polymeru, distribuce molekulové hmotnosti polymeru a jeho struktura (rozvětvený, lineární atd.), koncentrace polymerního roztoku, viskozita, hustota, povrchové napětí a viskoelastická roztoku, dále rychlost odpařování rozpouštědla u roztoků a rychlost tuhnutí polymerní taveniny, přídavek aditiv, elektrická vodivost a dielektrické vlastnosti polymerního roztoku nebo taveniny [11].

3.4 Zjištění optimálních parametrů pro electrospinning PLLA

Patra a kol. [14] ve své práci studovali vliv čtyř parametrů na průměr vláken a tvorbu korálových defektů při výrobě nanovlákněné vrstvy z PLLA pomocí elektrostatického zvlákňování. Jejich cílem bylo použít Taguchiho metodu pro stanovení vhodné koncentrace roztoku, rychlosti dodávání polymeru do zvlákňovací jehly, vzdálenosti od hrotu jehly po sběrný kolektor a velikost napětí tak, aby změna průměrů vláken ve vzniklé nanovlákněné vrstvě byla co nejmenší, stejně jako oblast, kde se tvoří korálové defekty.

Pro PLLA byla použita rozpouštědla dichlormetan:dimethylformamid v poměru 6:4 objemově. Koncentrace roztoku byla brána z rozmezí 4 - 7 % w/v. Vzdálenost mezi hrotem jehly a sběrným kolektorem byla určena z rozmezí od 80 do 100 mm, napětí od 8 do 10 kV a rychlost dodávání roztoku polymeru k jehle od 1 do 2 ml/hod. Pro experiment byly použity krajní hodnoty z daných intervalů.

Pro dosažení nejmenších průměrů vláken se zdála nejvhodnější kombinace nízké koncentrace roztoku (4% w/v), nízké rychlosti dodávání roztoku polymeru (1 ml/hod), větší vzdálenosti mezi hrotem jehly a sběrným kolektorem (100 mm) a vyšším napětím (10 kV). Střední hodnota průměru vláken byla 51,02 nm.

Pro dosažení nejmenší plochy osázené korálky se zdála nejvhodnější kombinace vyšší koncentrace roztoku (7% w/v), vyšší rychlosti dodávání roztoku polymeru (2 ml/hod), větší vzdálenosti mezi hrotem jehly a sběrným kolektorem (100 mm) a vyšším napětím (10 kV). Plocha pokrytá korálovými defekty tvořila 76, 86 μm^2 [14].

3.5 Electrospinning PLA

Röcker a Greiner [15] studovali průběh electrospinningu z 3 % hmot. roztoku PLA rozpuštěného v chloroformu nebo v dichlormetanu. Jako sběrný kolektor použili kolektory tvořené nádržemi s destilovanou vodou nebo s různými koncentracemi roztoku chloridu sodného. Jejich cílem bylo zjistit, jak kapalný kolektor ovlivňuje průběh electrospinningu z PLA a jaká je závislost mezi výškou zaplnění kolektoru a průměrem vláken.

Při použití destilované vody se průměr vláken v průměru zvýšil z 600 nm, což je průměr vláken zachycených na pevném kolektoru, na 900 nm. Korelace mezi průměrem vláken a stupněm zaplnění kolektoru nebyla pozorována.

Při použití roztoku chloridu sodného již existuje nelineární korelace mezi průměrem vláken a stupněm zaplnění kolektoru. Při úrovni zaplnění 1 cm se zvýšil průměr vláken na 2 μm . Postupným zvyšováním úrovně zaplnění se docílilo významné změny průměru získaných vláken, který nakonec činil 1 μm .

Autoři předpokládají, že se v blízké budoucnosti tento typ kolektoru velmi rozšíří [15].

Jun a kol. [16] rozpouštěli PLA v dichlormethanu. Z 5 % hmot. roztoku polymeru vznikla elektrostatickým zvlákňováním vlákna s průměry v rozsahu 800 – 2400 nm. Z 3 % hmot. roztoku polymeru byla vlákna ještě válečkovitá, ale jejich průměr se snížil na 300 – 800 nm. Při nižších koncentracích se již začaly vytvářet korálkové defekty. Přidáním malého množství (0,2-0,8% hmot.) pyridinium formiate (PF) se snížila koncentrace korálek i u nižších koncentrací. PF byl připraven smícháním ekvimolárního množství pyridinu a kyseliny mravenčí [16].

4 Rozpustnost polymerů

4.1 Rozpouštědla

Rozpouštědlo, obvykle myšleno ve formě kapaliny, je látka, která je schopná rozpouštět jiné látky a vytvořit jednotnou směs zvanou roztok.

Výběr rozpouštědla je ovlivněn řadou vlastností, včetně rychlosti odpařování, viskozity roztoků, působení na prostředí a zdraví [17].

Sill a von Recum [18] se ve své práci zabývali využitím electrospinningu v systémech řízeného doručování léčiv a tkáňového inženýrství. Jedním z parametrů, který zkoumali, byla těkavost rozpouštědel. Zda-li se vlákna budou schopna při electrospinningu formovat, závisí na volbě rozpouštědla, které má dále vliv na pórovitost vláken. Musí se použít rozpouštědlo s takovou těkavostí, aby vypařování nastalo mezi hrotem kapiláry a sběrným kolektorem. Jak se proud kapaliny pohybuje vzduchem směrem k sběrnému kolektoru, rozdělení fází nastává před uložením vláken polymeru na kolektor. Tento proces je velmi ovlivněn těkavostí rozpouštědla [18].

Megelski a kol. [19] zkoumali strukturální vlastnosti elektrostaticky zvlákněných polyesterových vláken z roztoků obsahujících různé poměry DMF a THF. Při použití 100% roztoku THF, který je více těkavý, prokazovala vytvořená vlákna vysokou hustotu pórů, které zvyšovaly plochu povrchu vláken o 20 až 40 % v závislosti na průměru vláken. Při použití 100% roztoku DMF, který je méně těkavý, prokazovala vlákna téměř kompletní ztrátu mikrostruktury, vytvořila se hladká vlákna. Mezi těmito dvěma extrémy bylo pozorováno, že při snižování těkavosti roztoku se zvětšuje velikost pórů a zároveň se zmenšuje hloubka pórů, čili klesá jejich hustota.

Jak již bylo zmíněno výše, odloučení fází nastává během pohybu polymerního proudu vzduchem. Toto oddělení fází může být vyvoláno vypařováním, které nastává, když nerozpouštědlo z plynné fáze proniká do roztoku polymeru [19]. Avšak transport nerozpouštědla do roztoku polymeru je omezen pomalým šířením nerozpouštědla, které přiléhá k povrchu vláken. U velmi těkavých rozpouštědel může být oblast přiléhající k povrchu vláken nasycena rozpouštědlem v plynné fázi, což dále omezuje pronikání nerozpouštědla. To může bránit formaci hladkých vláken a vede k vývoji pórovité morfologie povrchu [18].

Tekutiny a pevné látky se liší od plynů tím, že na molekuly kapaliny nebo pevné látky působí přitažlivé mezimolekulární síly. Aby nastalo rozpouštění, musí molekuly rozpouštědla tuto mezimolekulovou soudržnost překonat. Zároveň ale musí být molekuly rozpouštědla od sebe navzájem odděleny molekulami z rozpouštěné látky. Nejlépe se toho docílí, když budou přitažlivé síly mezi molekulami obou komponent stejné. Pokud budou přitažlivé síly dostatečně různé, silně přitahované molekuly budou lnout k sobě a vyřazovat slabě přitahované molekuly, díky čemuž se komponenty nepromísí [20].

4.2 Parametr rozpustnosti

Parametr rozpustnosti je číselná hodnota, která vyjadřuje schopnost rozpuštění vzhledem k vlastnostem určitého rozpouštědla. V roce 1936 Joel H. Hildebrand, který položil základ pro teorii rozpustnosti ve své práci zabývající se rozpustností neelektrolytů, navrhoval druhou odmocninu z hustoty kohezní energie jako ukazatel číselné hodnoty schopnosti rozpouštění vzhledem k chování určitého rozpouštědla. Hustota kohezní energie je odvozená z výparného skupenského tepla [20]. Význam této skutečnosti bude objasněn v následujících kapitolách.

4.2.1 Vypařování

Hodnotu výparného skupenského tepla kapaliny lze vysvětlit na příkladu vypařování kapaliny. Jestliže budeme měřit množství energie (v joulech), které bylo dodáno od počátku varu do okamžiku, kdy se veškerá kapalina vypaří, budeme mít přesný údaj o množství energie potřebné k přeměně kapaliny v plyn, a tím i o velikosti Van der Waalsových sil, které držely molekuly kapalin pohromadě.

Energie potřebná k tomu, aby se kapalina vypařovala, se nazývá výparné skupenské teplo [20].

4.2.2 Hustota kohezní energie

Z výparného skupenského tepla [$\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$] můžeme odvodit kohezní energii E_{koh} podle rovnice (1)

$$E_{\text{koh}} = \Delta H - RT \quad (1)$$

a z ní pak hustotu kohezní energie c podle rovnice (2).

$$c = \frac{E_{\text{koh}}}{V_m} \quad (2)$$

chustota kohezní energie [$\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$]

E_{koh}kohezní energie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ΔHmolární enthalpie tání [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Runiverzální plynová konstanta [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Tteplota [K]

V_m molární objem [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

Jinými slovy, hustota kohezí energie kapaliny je číselná hodnota, která vyjadřuje energii vypařování vztaženou na jednotkový objem a je přímým ukazatelem Van der Waalsových sil, které drží molekuly kapaliny pohromadě.

Zajímavé je, že tato korelace mezi vypařováním a Van der Waalsovými silami vysvětluje korelaci mezi vypařováním a režimem rozpustnosti. Když se smísí dvě tekutiny, jsou molekuly první kapaliny fyzicky odděleny molekulami kapaliny druhé, podobně jako při oddělování, které nastává během vypařování. Je to díky tomu, že v obou případech se musí překonat stejné mezimolekulové přitažlivé síly [20].

4.2.3 Van der Waalsovy síly

Tyto soudržné síly mezi molekulami se nazývají Van der Waalsovy síly po Johannesovi Van der Waalsovi, který je poprvé popsal v roce 1873. Původně byly považovány za malé zemské přitažlivosti, ale Van der Waalsovy síly jsou ve skutečnosti dány vzájemným elektromagnetickým ovlivňováním mezi molekulami. Jsou to síly elektrostatické povahy, které se uplatňují jak u polárních sloučenin, tj. dipól-dipól, dipól-indukovaný dipól, tak u sloučenin nepolárních, kde se nazývají disperzní síly.

Vnější plášť neutrálního atomu nebo molekuly je složený jen ze záporně nabitých elektronů, zcela obklopujících kladně nabitá jádra uvnitř. Z odchylky hustoty v obalu atomu vyplývá drobná magnetická nerovnováha, takže se molekula jako celek stává malým magnetem neboli dipólem. Odchylka hustoty elektronu závisí na fyzikální struktuře molekuly: určitá molekulová konfigurace bude silně polární, zatímco jiná konfigurace bude mít za následek jen slabou polaritu. Rozdíly mezi polaritami jsou přímo odpovědné za různé hodnoty mezimolekulové soudržnosti dané látky k další. Látky, které mají podobné polarity, se budou rozpouštět navzájem, ale se stoupajícími odchylkami v polaritě se bude rozpustnost zhoršovat [20].

Van der Waalsovy síly jsou pak výsledkem mezimolekulových polarit. Jak uvidíme, přesné předpovědi chování rozpustnosti nebudou záviset jen na určení velikosti mezimolekulových přitažlivých sil mezi molekulami, ale také na rozlišení různých druhů polarit. Jednotlivé molekuly, díky svému složení, prokazují Van der Waalsovy síly, které jsou výsledkem součtu dvou nebo tří různých druhů polárních příspěvků [20].

4.3 Hansenův parametr rozpustnosti

Hildebrandovo pojetí parametru rozpustnosti bylo původně vyvinuto pro jednoduché nízkomolekulární látky, které neobsahují polární či vodíkové můstky. Tento princip však bylo nutné pro složitější situace rozšířit. Proto Hansen navrhl tří-rozměrný model parametru rozpustnosti. Základem tohoto modelu je předpoklad, že celková soudržná energie E_{koh} [J/mol] je tvořena ze tří příspěvků a to z nepolární složky E_d [J/mol] (disperzní síly), polární složky E_p [J/mol] (interakce dipól-dipól, dipól-indukovaný dipól) a složky tvořené vodíkovými můstky E_h [J/mol], viz rovnice (3):

$$E_{koh} = E_d + E_p + E_h \quad (3)$$

Pokud celou rovnici (3) vydělíme molárním objemem V_m [cm³/mol] podle rovnice (4), pak dostaneme vztah (5) určující Hansenův parametr rozpustnosti *HSP*.

$$\delta_t^2 = c = \frac{E_{koh}}{V_m} \quad (4)$$

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (5)$$

δ_t celkový Hildebrandův parametr [MPa^{1/2}]

δ_d HSP nepolární (disperzní) složky [MPa^{1/2}]

δ_p HSP polární složky [MPa^{1/2}]

δ_h HSP vodíkových můstků [MPa^{1/2}]

Hansenův model je velice zajímavý pro úvahu, kdy látky, které mají podobné složky HSP, mají velice podobné chování při rozpouštění. Příkladem je ethylalkohol a nitromethan. Hildebrandovy parametry rozpustnosti těchto dvou rozpouštědel jsou si velice blízké, avšak jejich chování je velmi rozdílné. Ethylalkohol je ve vodě rozpustný, zatímco nitromethan nikoli. Toto chování je dáno tím, že složky HSP jsou rozdílné v příspěvku polárních sil a vodíkových můstků, viz tab. 1 [20].

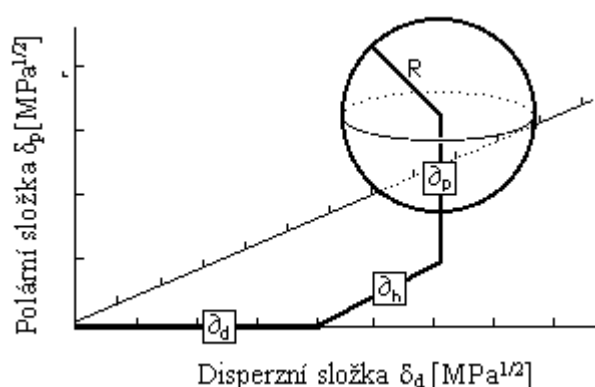
Tab. 1 – Tabulka parametrů rozpustnosti pro ethanol a nitromethan [20].

| | Hildebrandův parametr rozpustnosti [$\text{MPa}^{1/2}$] | Složky HSP [$\text{MPa}^{1/2}$] | | |
|-------------|---|-----------------------------------|------------|------------|
| | | δ_d | δ_p | δ_h |
| Ethanol | 26,5 | 15,8 | 8,8 | 19,4 |
| Nitromethan | 25,1 | 15,8 | 18,8 | 5,1 |

4.4 Vyhodnocování HSP

4.4.1 3-D model

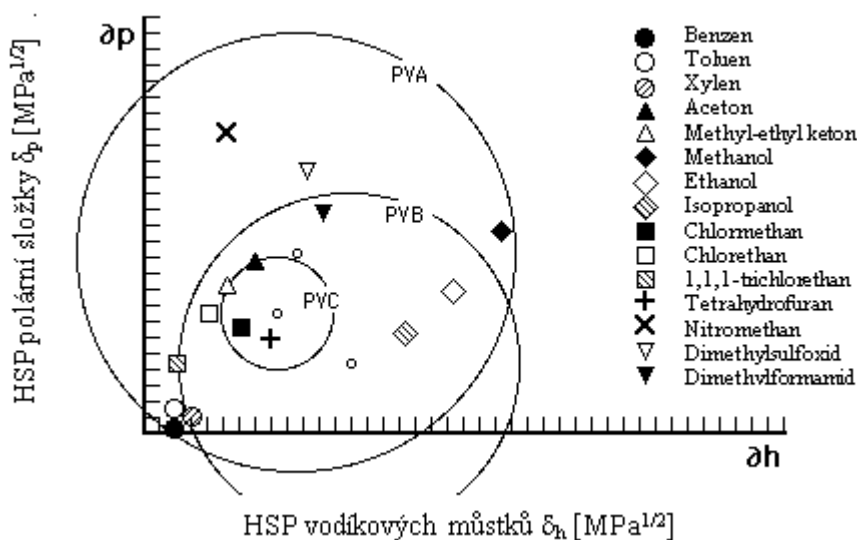
Hansen použil pro popis rozpustnosti polymeru 3-D graf. Graf je určený třemi osami, na kterých jsou vyneseny tři složky parametrů rozpustnosti polymeru δ_d , δ_p a δ_h . Průsečíky všech tří složek následně určují střed rozpustnostní sféry polymeru, která je definována poloměrem R , vykazujícího vzájemné ovlivňování rozpouštědla a polymeru, viz obr. 8. Výzkumníci svými mnohačetnými pokusy došli k závěru, že pokud bod tvořený souřadnicemi HSP rozpouštědla leží uvnitř rozpustnostní sféry polymeru, pak rozpouštědlo polymer rozpouští. V opačném případě, kdy bod tvořený souřadnicemi HSP rozpouštědla leží vně sféry, rozpouštědlo polymer nerozpouští [20].



Obr. 8 Trojrozměrný model HSP, střed koule je dán souřadnicemi δ_d , δ_p a δ_h polymeru a poloměr R je dán interakcemi [20].

4.4.2 2-D graf

Jednodušší ze způsobů vyhodnocování HSP je ten, že do dvourozměrného grafu budou vynášeny pouze dvě složky HSP s tím, že jednu ze složek HSP budeme zanedbávat na úkor přesnosti výpočtu (způsobená chyba výsledku je 10%). Zpravidla je vynechávána disperzní složka HSP a vynášeny jsou pouze složky polární a složky vodíkových můstků. Tento způsob vyhodnocování je zobrazen na obr. 9 [20].



Obr. 9 Hansenův graf sféry rozpustnosti pro PVC, PVB a PVA; graf využívá pouze dvou složek ze tří HSP [20].

4.5 Viskozita polymerních roztoků a HSP

Viskozita polymerních roztoků se mění také podle toho, kde v rozpustnostní sféře polymeru je rozpouštědlo umístěno. Mohlo by se zdát, že viskozita bude minimální, když bude použito rozpouštědlo, které leží poblíž centra rozpustnostní sféry polymeru. To však není pravidlem. Rozpouštědlo uprostřed rozpustnostní sféry polymeru rozpouští polymer tak účinně, že jednotlivé molekuly polymeru se mohou expandovat a napřimovat. Za těchto podmínek se zvyšuje četnost molekulových interakcí. Molekuly pak mají tendenci se více přitahovat a tím se řetězce zaplétají, což má za následek mírný nárůst viskozity.

Pokud použijeme rozpouštědlo, které leží mimo centra rozpustnostní sféry, polymerní klubka zůstávají svinuta a seskupena do mikroskopických shluků, která mají

sklon po sobě navzájem klouzat, což má za následek mírný pokles viskozity. V místě protnutí okraje rozpustnostní sféry nakonec dochází k oddělení kapalně fáze od polymeru [20].

4.6 Metody určování parametru rozpustnosti

Použití parametru rozpustnosti je prakticky jediný způsob, jak předpovídat rozpustnost polymeru. Proto byly pro jeho určení navrženy různé metody. Agrawal a kol. [21] ve své práci navrhli optimální metodu pro stanovení hodnoty Hansenova parametru rozpustnosti (HSP) a poloměru interakce (R). Jejím cílem bylo minimalizovat poloměr interakce tak, aby rozpouštědla ležela uvnitř a nerozpouštědla vně sféry interakce. Pro PLA použili 20 rozpouštědel a 7 nerozpouštědel při teplotě 25 °C. Pro srovnání použili čtyři metody - metodu založenou na měření limitního viskozitního čísla v trojrozměrném prostoru - 3D, v jednorozměrném prostoru – 1D, geometrickou metodu a metodu skupinových příspěvků. Optimalizací byly pro PLA získány hodnoty HSP (18,5; 9,7; 6,00) a R (10,5) [MPa]^{1/2} [21].

5 Shrnutí teoretické části

V teoretické části byly studovány:

1. Biodegradabilní polymery – klasifikace, testování a využití.
2. Proces biodegradace.
3. Kyselina polyléčná (PLA) – výroba, vlastnosti a použití.
4. Elektrostatické zvlákňování – princip, parametry procesu a metoda Nanospider.
5. Vlastnosti roztoků polymerů.
6. Rozpustnost polymerů – Hildebrandův a Hansenův parametr rozpustnosti.

6 Teze experimentální části

Na základě zjištěných poznatků o elektrostatickém zvlákňování, Hansenově parametru rozpustnosti, vlastnostech a chování rozpouštědel a polymerních roztoků bude cílem experimentální části nalézt vhodná rozpouštědla pro polymer PLA, stanovit vhodné podmínky pro electrospinning a s jeho pomocí vytvořit nanovláknennou vrstvu.

Dílním úkolem bude vyšetřit vliv solí na průběh elektrostatického zvlákňování.

Experimentální část

Cílem experimentální části bylo vyrobit nanovláknennou vrstvu elektrostatickým zvlákňováním. Polymer, který byl zvlákňován, byla kyselina polymléčná (PLA).

7 Použitý polymer

Pro experiment byly k dispozici tři druhy PLA – ve formě vláken od belgické firmy DE SAEDELEIR Textile Platform Group, ve formě prášku od německé firmy Boehringer-Ingelheim spol. s r. o. a ve formě granulí od firmy Nature Works LLC.

7.1 PLA ve formě vláken

Belgická firma DE SAEDELEIR [22] se specializuje na výrobu vláken, vpichovaných a taftovaných koberců, technických netkaných textilií a specifických výrobků pro automobilový průmysl. Výroba vláken se specializuje na polyester (PES) a polypropylen (PP) pro použití v geotextiliích, podlahových krytinách, technických textiliích a krytech pro automobilový průmysl.

Vlákna PLA od této firmy měla jemnost 6,7 dtex.

7.2 PLA ve formě prášku

Německá firma Boehringer-Ingelheim je farmaceutická společnost s vlastním výzkumem a vývojem inovativních léčiv [23]. Boehringer-Ingelheim Pharma Chemicals je vedoucí výrobce vstřebatelných polymerů pro lékařské aplikace.

Produkty s označením Resomer[®] jsou založeny na kyselině mléčné – označované v názvu výrobku L (L – laktid) nebo R (D, L – laktid), a/nebo kyselině glykolové – označované G. Specifická koncová skupina v polymeru se zjišťuje pomocí různých kontrolorů délky řetězce. V názvu se označuje S, H nebo se neznačí, viz tab. 2 [24].

Tab. 2 Označení koncové skupiny a její zjišťování [24].

| Typ | Kontrolor délky řetězce | Koncová skupina |
|-----|-------------------------|-----------------|
| „S„ | Alkohol | Alkyl |

Resomer[®] L 209 S a Resomer[®] L 206 S, se kterými se pracovalo, jsou charakterizovány vlastnostmi uvedenými v následující tabulce.

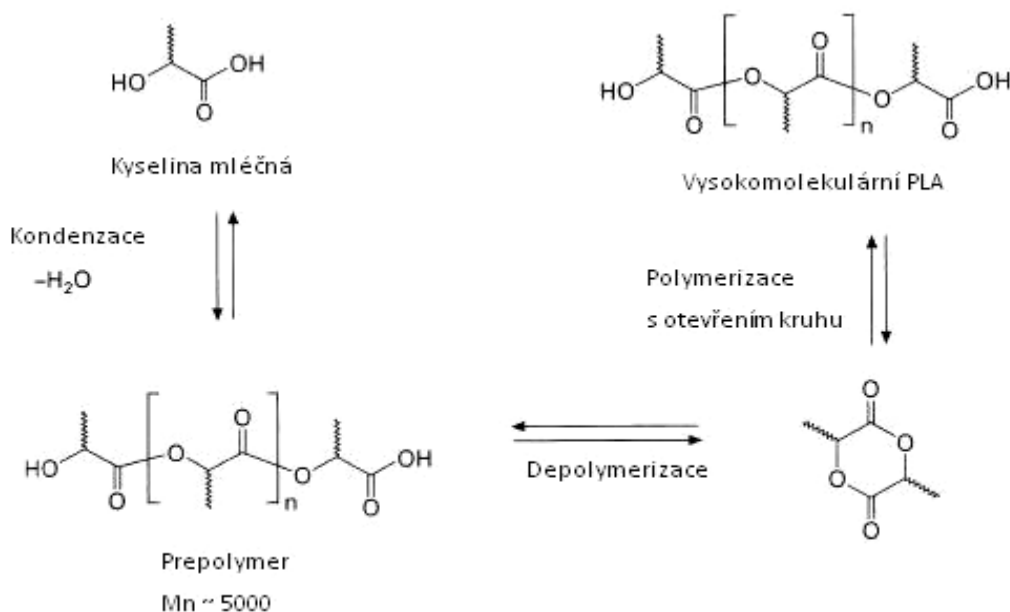
Tab. 3 Vlastnosti materiálu Resomer[®] L 209 S a Resomer[®] L 206 S [24].

| Vlastnosti | Resomer [®] L 209 S | Resomer [®] L 206 S |
|--|------------------------------|------------------------------|
| Viskozita [dl/g] 25 °C, 0,1 % v CHCl ₃ | 2,6 – 3,2 | 0,8 – 1,2 |
| Zbytkový monomer [%] L-laktid | <= 0,1 (w/w) | <= 0,1 (w/w) |
| Zbytkové rozpouštědlo [ppm] Toluen | <= 890 | <= 890 |
| T _g [°C] | 60 – 65 | 60 – 65 |
| T _m [°C] | 180 – 185 | 180 – 185 |

7.3 PLA ve formě granulí

PLA ve formě granulí pochází od americké firmy NatureWorks LLC [25]. Tato firma si nechala patentovat cenově nenáročný spojitý proces, při kterém vznikají polymery založené na kyselině mléčné. Proces kombinuje podstatné environmentální a ekonomické výhody syntézy obou laktidů a PLA spíše v tavenině, nežli v roztoku. Poprvé tak poskytuje komerčně životaschopné výrobky kompostovatelných polymerů vyrobených z každoročně obnovitelných zdrojů.

Proces začíná nepřetržitou kondenzační reakcí kyseliny mléčné ve vodě, ze které vzniká nízkomolekulární prepolymer PLA, viz obr. 10 [8].



Obr. 10 Výroba vysokomolekulárního PLA přes prepolymer a laktid [8].

V další fázi je prepolymer převeden do směsi stereoizomerních laktidů, přičemž se využívá katalýzy cínu k tomu, aby se zvýšila rychlost a schopnost intramolekulární reakce uzavření kruhu. Tavenina směsi laktidů je poté čištěna vakuovou destilací. Nakonec je v procesu polymerizace s otevřením kruhu s použitím cínového katalyzátoru vytvořen vysokomolekulární polymer PLA, zcela bez použití drahých a environmentálně nepříznivých rozpouštědel. Po dokončení polymerace jsou zbývající monomery ve vakuu odstraněny a dodávány na začátek procesu [8].

Polymer PLA ve formě granulí od Nature Works LLC s označením 6751D má následující vlastnosti, viz tab. 4.

Tab. 4 Vlastnosti PLA od firmy Nature Works LLC [26].

| Vlastnosti | Materiál 6751D |
|--|----------------|
| Specifická hmotnost [g/cm ³] | 1,24 |
| Relativní viskozita [-] | 3,3 |
| Index toku [g/10 min] (210 °C) | 15 |
| T _m [°C] | 150 – 160 |
| T _g [°C] | 55 – 60 |

8 Vlastnosti použitých rozpouštědel

Specifikace rozpouštědel se liší podle způsobu jejich použití. V tab. 5 jsou uvedeny základní vlastnosti rozpouštědel, která byla v experimentu použita.

Tab. 5 Vybrané vlastnosti použitých rozpouštědel.

| Rozpouštědlo | Sumární vzorec | Molární hmotnost M _m [g/mol] | Hustota ρ [g/cm ³] | Výrobce | Poznámky |
|--------------------------------------|----------------------------------|---|--------------------------------|----------------------|---|
| Aceton, p. a. | C ₃ H ₆ O | 58,081 | 0,791 | Penta, Chrudim | Vysoce hořlavý, dráždivý |
| Dichlormetan, p. a. (metylenchlorid) | CH ₂ Cl ₂ | 84,933 | 1,32 | Lach-ner, Neratovice | Zdraví škodlivý, podezření na karcinogenní účinky |
| Chloroform, p. a. (trichlormethan) | CHCl ₃ | 119,378 | 1,477 | Penta, Chrudim | Zdraví škodlivý, při požití dráždí kůži, podezření na karcinogenní účinky |
| Tetrahydrofuran, p. a. (oxolan) | C ₄ H ₈ O | 72,108 | 0,89 | Lach-ner, Neratovice | Vysoce hořlavý |
| N,N – Dimethylformamid, p. a. | C ₃ H ₇ NO | 73,095 | 0,945 | Penta, Chrudim | Toxický pro reprodukci, zdraví škodlivý, dráždivý. |

| | | | | | |
|--|---|--------|-------|----------------------|---|
| Dimethylsulfoxid, p. a. | C ₂ H ₆ OS | 78,135 | 1,1 | Penta, Chrudim | - |
| Etanol – 93% technický líh | C ₂ H ₆ O | 46,069 | 0,787 | - | Vysoce hořlavý |
| Methanol, p. a. | CH ₄ O | 32,02 | 0,791 | Lachema, Brno | Vysoce hořlavý, zvláště nebezpečný jed |
| Benzen, p. a. | C ₆ H ₆ | 78,114 | 0,88 | Lachema, Brno | Vysoce hořlavý |
| Pyridin, p. a. | C ₅ H ₅ N | 79,102 | 0,982 | - | Vysoce hořlavý, zdraví škodlivý při vdechování, styku s kůží a při požití |
| Ethylenacetát, čistý (octan ethylnatý) | C ₄ H ₈ O ₂ | 88,107 | 0,9 | Lachema, Brno | Hořlavý |
| Dichlorethan, p.a. | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 98,96 | 1,25 | Lach-ner, Neratovice | Vysoce hořlavý, zdraví škodlivý při požití |

Další z vybraných vlastností, které jsou pro daná rozpouštědla charakteristická, jsou uvedeny v tab. 6.

Tab. 6 Vybrané vlastnosti použitých rozpouštědel [27].

| Rozpouštědlo | Parametr rozpustnosti δ [J^{1/2}cm^{-3/2}] | Relativní permitivita ϵ^{25} [-] | Tlak nasycených par při označené teplotě P^{25} [kPa] | Dipólový moment μ [10⁻³⁰C m] | Teplota varu t_v [°C] |
|-------------------------------|---|---|---|---|---|
| Aceton, p. a. | 20,3 | 20,7 | 24,23 | 8,97 | 56,29 |
| Dichlormetan, p. a. | 19,85 | 8,93 | 58,10 | 3,8 | 39,75 |
| Chloroform, p. a. | 19 | 4,806* | 25,97 | 3,84 | 61,15 |
| Tetrahydrofuran, p. a. | 19,1 | 7,58 | 26,27 | 5,84 | 66 |
| N,N – Dimethylformamid, p. a. | 24,8 | 36,71 | 0,49 | 12,88 | 153 |
| Dimethylsulfoxid, p. a. | 26,6 | 46,68 | 0,08 | 13,01 | 189 |
| Etanol – 93% technický líh | 26,2 | 24,55 | 7,969 | 5,54 | 78,29 |
| Methanol, p. a. | 29,5 | 32,7 | 16,67 | 9,57 | 64,7 |
| Benzen, p. a. | 18,7 | 2,275 | 12,68 | 0 | 80,1 |
| Pyridin, p. a. | 21,9 | 12,3 | 2,67 | 7,91 | 115,26 |
| Ethylenacetát, čistý | 18,6 | 1,37 | 12,27 | 6,27 | 77,11 |
| Dichlorethan, p.a. | 20,1 | 10,36 | 11,11** | 6,2 | 84,48 |

Pozn.: * - relativní prmitivita při 20°C; ** - tlak nasycených par při teplotě 20°C.

Uvolňování částic z povrchu kapaliny (vypařování) je děj, který více či méně intenzivně probíhá při každé teplotě. Tenze par nad kapalinou je funkcí teploty, se vzrůstající teplotou uvedený tlak roste. Teplota, při níž tenze nasycené páry dosáhne vnějšího tlaku, se nazývá teplota varu. Bod varu je důležitá fyzikální konstanta látky, závisí na relativní molekulové hmotnosti, polaritě látky, možnosti tvorby vodíkových můstků apod. Podle bodu varu posuzujeme tzv. těkavost látky [28].

Dipólový moment je vektorová veličina, která charakterizuje rozložení elektrického náboje v elektroneutrální molekule. Kvantitativně vyjadřuje polaritu molekul. Polární molekula má nenulový permanentní dipólový moment, elektrický náboj je zde rozložen asymetricky, v jedné části převládá náboj kladný, v druhé náboj záporný. Nepolární molekuly mají dipólový moment nulový [29].

Relativní permitivita je materiálová konstanta. Pro izotropní prostředí je to skalární veličina, která vyjadřuje, jak se na zeslabení silových účinků elektrického pole vzhledem k vakuu podílí prostředí, neboť

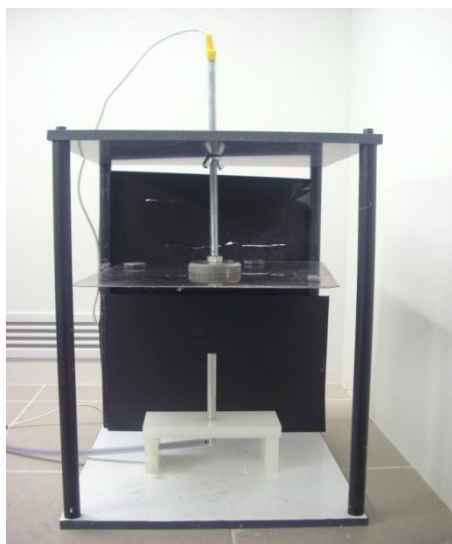
$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}_0 = \varepsilon \vec{E}, \quad (6)$$

kde \vec{D} je elektrická indukce, \vec{E}_0 je intenzita elektrického pole ve vakuu, \vec{E} je intenzita elektrického pole v látkovém prostředí, ε_0 je permitivita vakua a má hodnotu $8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ [30].

9 Použitá zařízení

9.1 Laboratorní zařízení pro zvlákňování z tyčky

Laboratorní zařízení slouží k elektrostatickému zvlákňování z kapky polymerního roztoku umístěné na vrcholu kovové tyčky, která zde představuje kladnou elektrodu. Ta je připojena ke zdroji vysokého napětí, díky němuž se na povrchu kapky polymerního roztoku vytváří Taylorovy kužely. Druhá, záporná, uzemněná elektroda je umístěna nad kovovou tyčkou většinou ve vzdálenosti 10 cm a pro snadnější manipulaci s vytvořenou nanovláknennou vrstvou je překryta černým papírem nebo netkanou textilií typu spunbond. Jako zdroj vysokého napětí bylo použito zařízení Spellman SL 150.



Obr. 11 Laboratorní zařízení pro zvlákňování z tyčky.

9.3 Laboratorní zařízení pro zvlákňování z válečku

Druhý typ laboratorního zařízení slouží k elektrostatickému zvlákňování z roztoku polymeru. Kladnou elektrodou je zde kovový válec, který je ponořen do zásobníku s polymerním roztokem. Rotačním pohybem nabírá na svůj povrch tenkou vrstvu polymeru, na které se vlivem vysokého napětí taktéž vytváří Taylorovy kužely. U tohoto zařízení lze použít válečky, které se liší svým povrchem.

Záporná elektroda je umístěna nad kovovým válcem a bývá na ni připevňován materiál pro zachycení nanovláknenné vrstvy.

Obě laboratorní zařízení pro zvlákňování jsou umístěna v laboratorní digestoři typu LK 1901, která je vybavena odsáváním vzduchu.

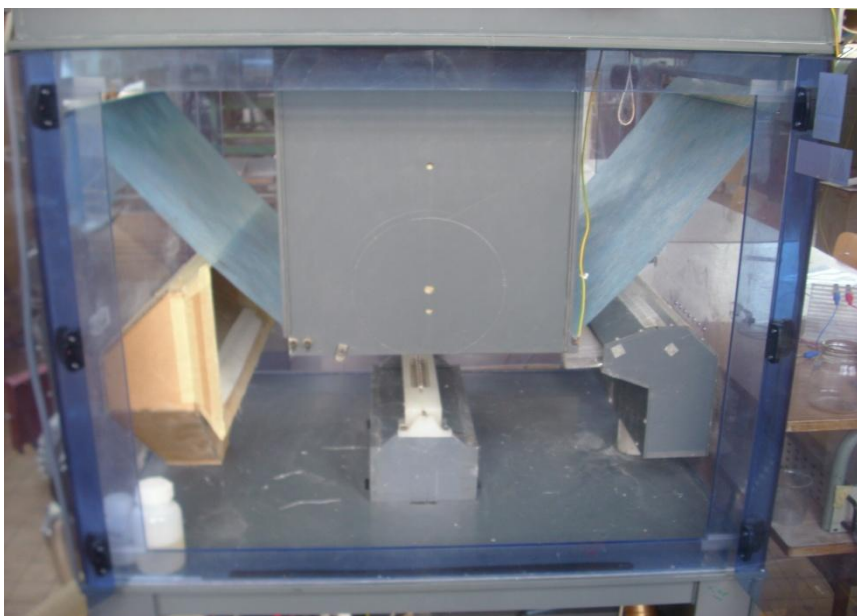


Obr. 12 Laboratorní zařízení pro zvlákňování z válečku.

9.4 Poloprovozní zařízení pro zvlákňování z válečku

Zařízení pro kontinuální provoz bylo prototypem pro zařízení Nanospider, které slouží k elektrostatickému zvlákňování z polymerního roztoku. Stejně jako laboratorní zařízení popsané v kap. 9.3, využívá pro tvorbu nanovláknenné vrstvy kovového válce, který je ponořen do polymerního roztoku a na jehož povrchu se vlivem vysokého napětí tvoří Taylorovy kužely.

Na povrchu druhé elektrody, umístěné nad kovovým válcem, se pohybuje podkladová textilie, na kterou se nanovláknenná vrstva ukládá. Zařízení je vybaveno odsávacím zařízením, které odstraňuje výpary z rozpouštědel. Zároveň je dovnitř vháněn vzduch, jehož množství a teplota se dají regulovat.



Obr. 13 Poloprovozní zařízení pro zvlákňování z válečku.

10 Volba vhodných rozpouštědel a jejich směsí

Součástí experimentu bylo určení vhodné koncentrace a optimální směsi roztoků rozpouštědel polymeru s ohledem na průběh electrospinningu. Všechny uvedené směsi rozpouštědel v této práci jsou v hmotnostním poměru (hmot. %).

Jako základní rozpouštědla byla vybrána dichlormethan, chloroform a tetrahydrofuran. Zároveň se hledaly vhodné poměry rozpouštědel ve směsích roztoků tak, aby zvlákňování probíhalo i z válečku.

Polymery se přes noc rozpouštěly na magnetickém míchadle při pokojové teplotě. Pro zvlákňování na kovové tyčce byly roztoky připravovány v množství 5 g.

Označení vzorků:

A.....PLA od firmy DS FIBRES ve formě vláken.

B.....PLA od firmy Boehringer-Ingelheim ve formě prášku Resomer[®] L 209 S.

C.....PLA od firmy Boehringer-Ingelheim ve formě prášku Resomer[®] L 206 S.

D.....PLA od firmy Nature Works LLC ve formě granulí.

Použité směsi rozpouštědel jsou uvedeny v tab. 7.

Tab. 7 Použité směsi rozpouštědel, jejich poměr a koncentrace.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Poměr | Koncentrace [%] |
|--------|-------------------------|-------|-----------------|
| 1. A | Chloroform | | 10 |
| 2. A | Dichlormetan | | 10 |
| 3. A | Chloroform/metanol | 1:1 | 10 |
| 4. A | Dichlormetan/chloroform | 3:7 | 10 |
| 5. A | Chloroform/aceton | 6:4 | 10 |
| 6. A | Tetrahydrofuran | | 8 |
| 7. A | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 5 |
| 8. A | Dichlormetan/chloroform | 8:2 | 8 |
| 9. A | DMF | | 8 |
| 10. A | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 3 |
| 11. B | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 10 |
| 12. C | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 10 |
| 13. B | Dichlormetan | | 10 |
| 14. C | Dichlormetan | | 10 |
| 19. A | Dichlormetan/chloroform | 2:1 | 4 |
| 20. A | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 4 |
| 22. A | Tetrahydrofuran/aceton | 8:2 | 4 |
| 23. A | Tetrahydrofuran/DMF | 8:2 | 4 |
| 24. A | Tetrahydrofuran/DMSO | 8:2 | 4 |

Elektrostatické zvlákňování probíhalo na kovové tyčce. Použité napětí bylo v rozmezí 30 – 60 kV. Vzdálenost konce kovové tyčky a sběrného kolektoru byla nastavena na 10 cm. Na sběrném kolektoru byl černý papír, na kterém se ukládala vytvořená vlákenná vrstva. Okolní teplota byla v průměru 21 °C a vlhkost 37% RH.

Pro zjednodušení hodnocení průběhu elektrostatického zvlákňování z tyčky byla každému stupni zvlákňování udělena číselná hodnota.

1 – nejlepší průběh zvlákňování; zvlákňování probíhalo z celého objemu kapky, pomalejší průběh, neodlétávaly kusy polymerního roztoku.

2 – dobrý průběh zvlákňování; zvlákňování probíhalo intenzivně, ale pouze z okrajů tyčky, neodlétávaly kusy polymerního roztoku, na sběrném kolektoru se mohly vytvářet vertikálně uložená vlákna o délce 2 – 5 cm.

3 – horší průběh zvlákňování; kapka polymerního roztoku se rychle vypotřebovala, zvlákňování probíhalo slaběji a pouze z okrajů; odlétávaly kusy polymerního roztoku; roztok byl příliš viskózní.

4 – špatný průběh zvlákňování; zvlákňování probíhalo slabě anebo neprobíhalo vůbec; polymer nebyl zcela rozpuštěn.

Tab. 8 Zhodnocení průběhu zvlákňování na tyčce.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Poměr | Průběh zvlákňování |
|---------------|-------------------------|--------------|---------------------------|
| 1. A | Chloroform | | 4 |
| 2. A | Dichlormetan | | 3 |
| 3. A | Chloroform/metanol | 1:1 | 4 |
| 4. A | Chloroform/dichlormetan | 3:7 | 4 |
| 5. A | Chloroform/aceton | 6:4 | 3 |
| 6. A | Tetrahydrofuran | | 3 |
| 7. A | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 2 |
| 8. A | Dichlormetan/chloroform | 8:2 | 3 |
| 9. A | DMF | | 4 |
| 10. A | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 2 |
| 11. B | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 4 |
| 12. C | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 4 |
| 13. B | Dichlormetan | | 3 |
| 14. C | Dichlormetan | | 3 |
| 19. A | Dichlormetan/chloroform | 2:1 | 3 |
| 20. A | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 3 |
| 22. A | Tetrahydrofuran/aceton | 8:2 | 2 |
| 23. A | Tetrahydrofuran/DMF | 8:2 | 2 |
| 24. A | Tetrahydrofuran/DMSO | 8:2 | 2 |

Z výše uvedených experimentů bylo vybráno šest, u kterých byla testována možnost zvlákňování i z hladkého válečku. Pro další experimenty byl vybrán pouze jeden ze vzorků od firmy Boehringer-Ingelheim, s označením Resomer[®] L 206 S (C), který má vyšší molekulovou hmotnost a vykazoval lepší ochotu se z polymerního roztoku zvlákňovat.

Pro hodnocení průběhu zvlákňování z válečku byla každému stupni taktéž udělena číselná hodnota.

1 – nejlepší průběh zvlákňování; zvlákňování probíhalo intenzivně z celého povrchu válečku, neodlétávaly kusy polymerního roztoku, netvořila se vertikálně uložená vlákna.

2 – dobrý průběh zvlákňování; zvlákňování probíhalo z celého povrchu válečku, ale všechna vlákna se neukládala na plochu sběrného kolektoru – tvořila se vertikálně uložená vlákna, neodlétávaly kusy polymerního roztoku.

3 – horší průběh zvlákňování; zvlákňování probíhalo velmi slabě a ne spojitě z celého povrchu válečku; odlétávaly kusy polymerního roztoku; roztok byl příliš viskózní.

4 – špatný průběh zvlákňování; zvlákňování probíhalo slabě pouze z konců válečku anebo neprobíhalo vůbec; polymer nebyl zcela rozpuštěn.

Výsledky zvlákňování jsou uvedeny v tab. 9. Pro zvlákňování na válečku byly polymerní roztoky připravovány v množství 15 g. Váleček byl s hladkým povrchem a osa válečku byla ve vzdálenosti 10 cm od protielektrody. Okolní teplota byla v průměru 21°C a vlhkost 37% RH.

Tab. 9 Zhodnocení průběhu zvlákňování na válečku.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Poměr | Koncentrace [%] | Průběh zvlákňování |
|--------|--------------------------|-------|-----------------|--------------------|
| 15. A | Dichlormetan | | 8 | 4 |
| 16. A | Dichlormetan/ DMF | 7:3 | 5 | 4 |
| 17. A | Dichlormetan/ DMF | 7:3 | 3 | 4 |
| 18. C | Dichlormetan | | 7 | 4 |
| 26. A | Tetrahydrofuran/ DMSO | 8:2 | 4 | 3 |
| 27. A | Tetrahydrofuran/ DMSO | 9:1 | 4 | 3 |

10.1 Diskuse výsledků

Při prvních pokusech o zvlákňování polymerního roztoku PLA na tyčce byla nejprve použita koncentrace roztoků 10%, která se však ukázala být příliš vysoká, stejně

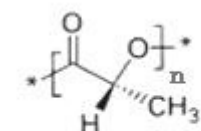
tak i 8% nebo 7%. Horší průběh zvlákňování u těchto roztoků byl přikládán vysoké viskozitě polymerních roztoků. Roztoky s nižší koncentrací, v intervalu od 5% do 3%, se zvlákňovaly lépe. Optimální koncentrace roztoku PLA je 4%.

Polymerní roztoky, ze kterých probíhalo zvlákňování nejlépe, a byly označeny stupněm 2, byly rozpuštěny buď v dichlormetanu, nebo v tetrahydrofuranu. Chloroform se jako rozpouštědlo neosvědčil a proto byly následující experimenty zaměřeny především na dvě výše zmíněná rozpouštědla.

Zvlákňování na válečku bylo v této části experimentu zcela bezpředmětné. Pravděpodobnou příčinou byla vysoká koncentrace polymerního roztoku. Nejlepší průběh zvlákňování vykazoval vzorek ze směsi tetrahydrofuran/DMSO, jak v poměru 8:2, tak v poměru 9:1 hmot., v 4% koncentraci, kde probíhalo slabé zvlákňování z konců válečku.

11 Výpočet Hansenova parametru pro polymer PLA

Pro další část experimentu byla potřeba vypočítat pro používaný polymer HSP. Jeho složky jsou známy jen pro některé polymery. Proto pro zjištění Hansenových parametrů rozpustnosti pro PLA byla použita jedna ze známých metod.



Kyselina polymlečná

Obr. 14 Strukturní jednotka kyseliny polymlečné [8].

Pro výpočet složek HSP byla použita metoda skupinových příspěvků podle van Krevelena a Hoftyzera. Tato metoda je tradičně využívána pro výpočet HSP rozpouštědel, ale hojně se ji využívá i při predikci HSP u polymerů. Při aplikaci na polymery se využívá molárního objemu opakující se jednotky polymeru, bez potřeby znalosti délky polymerního řetězce. Jednotlivé příspěvky δ_d , δ_p , δ_h lze vypočítat pomocí rovnic (7), (8), (9) [20].

$$\delta_d = \frac{\sum F_{d_i}}{V_m} \quad (7)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V_m} \quad (8)$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V_m} \quad (9)$$

F_{di}skupinový příspěvek disperzních sil [$J^{1/2}cm^{3/2}/mol$],

F_{pi}skupinový příspěvek polárních sil [$J^{1/2}cm^{3/2}/mol$],

E_{hi} skupinový příspěvek vodíkových můstků [J/mol],

V_m molární objem [cm^3/mol]

Molární objem V_m [cm^3/mol] lze vypočítat podle vztahu (10) z molární hmotnosti [g/mol], která odpovídá strukturní jednotce polymeru a z hustoty polymeru [g/cm^3].

$$V_m = \frac{M_m}{\rho} \quad (10)$$

Po dosazení do (10) vyšla hodnota molárního objemu:

$$V_m = \frac{96,0846}{1,24} = 77,49 \text{ cm}^3/mol$$

Na základě chemické struktury polymeru, viz obr. 14, byly vypočítány hodnoty HSP ze skupinových příspěvků jednotlivých sil, které byly získány z tabulek Hoftyzer-Van Krevelena [31]. V tab. 10 jsou uvedeny strukturní skupiny a jejich skupinové příspěvky, které byly vyhledány pro PLA.

Tab. 10 Skupinové příspěvky jednotlivých sil [31].

| Strukturní skupina | Počet skupin v strukturní jednotce | F_d [J ^{1/2} cm ^{3/2} /mol] | F_p [J ^{1/2} cm ^{3/2} /mol] | E_h [J/mol] |
|--------------------|------------------------------------|--|--|---------------|
| -CH ₃ | 1 | 420 | 0 | 0 |
| >CH- | 1 | 80 | 0 | 0 |
| -COO- | 1 | 390 | 490 | 7000 |

Po dosazení do rovnic (7), (8), (9) a (5) byly pro jednotlivé složky HSP získány následující hodnoty:

- $\delta_d = 11,485 \text{ Mpa}^{1/2}$
- $\delta_p = 6,323 \text{ Mpa}^{1/2}$
- $\delta_h = 9,504 \text{ Mpa}^{1/2}$
- $\delta_t = 16,193 \text{ Mpa}^{1/2}$

11.1 Diskuse výsledků

Pomocí metody skupinových příspěvků podle van Krevelena a Hoftyzera se zjišťovaly Hansenovy parametry rozpustnosti pro PLA. S využitím rovnic (7), (8) a (9) byly pro polymer vypočítány následující hodnoty – HSP disperzní složky $\delta_d = 11,485 \text{ Mpa}^{1/2}$, HSP polární složky $\delta_p = 6,323 \text{ Mpa}^{1/2}$ a HSP vodíkových můstků $\delta_h = 9,504 \text{ Mpa}^{1/2}$. Pro celkový parametr rozpustnosti byla získána hodnota $\delta_t = 16,193 \text{ Mpa}^{1/2}$.

12 Příprava roztoků podle jejich HSP

Směsi rozpouštědel pro další experiment se připravovaly na základě hodnot jejich HSP. Tyto parametry byly zjištěny i pro směsi rozpouštědel použité v kap. 10.1, viz tab. 7. Podle nich se následně hledaly další směsi rozpouštědel, které se svými hodnotami δ_d , δ_p , δ_h výrazně neodchylovaly od hodnot δ_d , δ_p , δ_h již zvlákněných roztoků.

Byla snaha nahradit ve směsích dimethylformamid (DMF) dimethylsulfoxidem (DMSO). Důvodem je vysoká toxicita dimethylformamidu, přičemž dimethylsulfoxid je pro biomedicínské aplikace akceptovatelný. Bylo zjištěno, že např. látky rozpuštěné v dimethylsulfoxidu pronikají zrohovatělou vrstvou kůže rychleji, než jsou-li rozpuštěny v jiných rozpouštědlech [32].

V tab. 11 jsou uvedeny hodnoty HSP pro použitá rozpouštědla.

Tab. 11 HSP použitých rozpouštědel [33].

| Rozpouštědlo | Složky HSP [Mpa ^{1/2}] | | |
|----------------------|----------------------------------|------------|------------|
| | δ_d | δ_p | δ_h |
| Aceton | 15,5 | 10,4 | 7 |
| Dichlormetan | 18,2 | 6,3 | 6,1 |
| Chloroform | 17,8 | 3,1 | 5,7 |
| Tetrahydrofuran | 16,8 | 5,7 | 8 |
| N,N-Dimethylformamid | 17,4 | 13,7 | 11,3 |
| Dimethylsulfoxid | 18,4 | 16,4 | 10,2 |
| Etanol | 15,8 | 8,8 | 19,4 |
| Metanol | 15,1 | 12,3 | 22,3 |
| Benzen | 18,4 | 0 | 2 |
| Pyridin | 19 | 8,8 | 5,9 |
| Ethylacetát, | 15,8 | 5,3 | 7,2 |
| Dichlorethan | 19 | 7,4 | 4,1 |
| N,N-Dimethylacetát | 16,8 | 11,5 | 10,2 |

V tab. 12 jsou směsi rozpouštědel, které byly vybrány podle jejich HSP. HSP pro všechny roztoky použité v této práci jsou uvedeny v příloze B.

Tab. 12 Použité směsi rozpouštědel, jejich poměr a koncentrace.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Poměr | Koncentrace [%] |
|--------|------------------------------|-------|-----------------|
| 29. A | Dichlormetan/benzen | 6:4 | 4 |
| 30. A | Dichlormetan/etanol | 8:2 | 4 |
| 31. A | Dichlormetan/pyridin | 8:2 | 4 |
| 32. A | Tetrahydrofuran/pyridin | 9:1 | 4 |
| 33. A | Chloroform/DMSO | 6:4 | 4 |
| 34. A | Tetrahydrofuran/metanol | 9:1 | 4 |
| 35. A | Dichlormetan/DMSO | 9:1 | 4 |
| 36. A | Dichlormetan/DMSO/pyridin | 8:1:1 | 4 |
| 37. A | Tetrahydrofuran/DMSO/pyridin | 8:1:1 | 4 |
| 38. A | Dichlormetan/ethylacetát | 9:1 | 4 |
| 39. A | Dichlormetan/metanol | 9:1 | 4 |
| 40. A | Tetrahydrofuran/dichlorethan | 8:2 | 4 |
| 41. A | Chloroform/DMA | 1:1 | 4 |
| 42. A | Tetrahydrofuran/DMA | 7:3 | 4 |
| 43. A | Chloroform/dichlormetan/DMSO | 3:3:4 | 4 |
| 44. D | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 4 |
| 45. D | Tetrahydrofuran/acetone | 8:2 | 4 |
| 46. D | Tetrahydrofuran/DMF | 8:2 | 4 |
| 47. D | Tetrahydrofuran/DMSO | 8:2 | 4 |
| 48. D | Dichlormetan/pyridin | 8:2 | 4 |

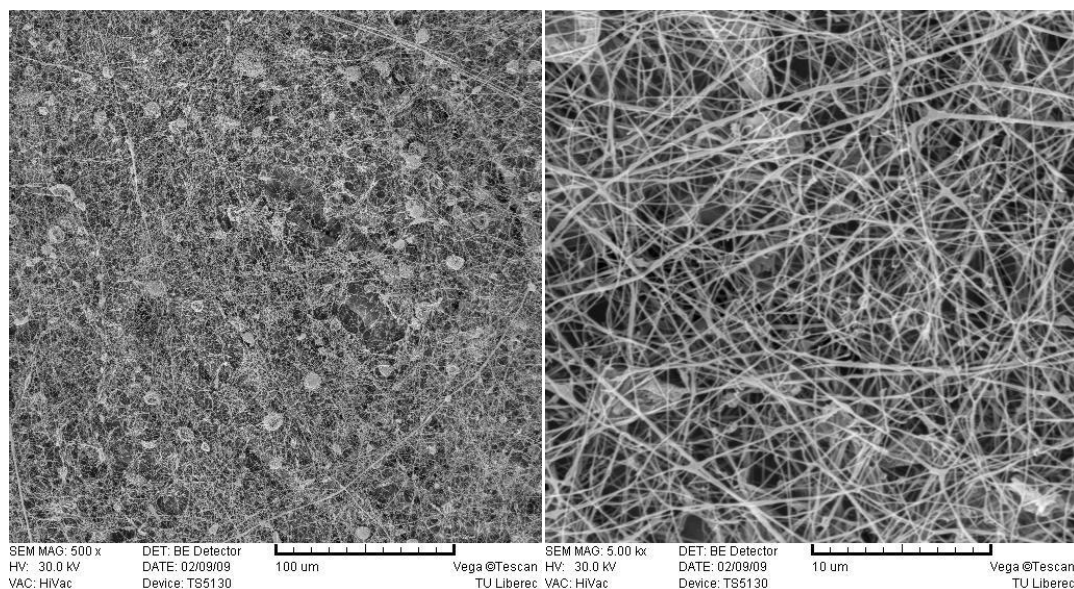
| | | | |
|-------|-----------------------------------|-------|---|
| 49. D | Tetrahydrofuran/pyridin | 9:1 | 4 |
| 50. D | Chloroform/DMSO | 6:4 | 4 |
| 51. D | Tetrahydrofuran/metanol | 9:1 | 4 |
| 52. D | Dichlormetan/DMSO | 9:1 | 4 |
| 53. D | Dichlormetan/DMSO/pyridin | 8:1:1 | 4 |
| 56. D | Dichlormetan/tetrahydrofuran | 2:1 | 4 |
| 57. D | Dichlormetan/tetrahydrofuran/DMSO | 6:3:1 | 4 |

Cílem této části experimentu bylo najít optimální poměry směsí roztoků na základě jejich HSP parametrů, při kterých by zvlákňování probíhalo z celého objemu kapky polymerního roztoku. To se podařilo pouze u vzorku s použitím soli, o tom ale bude pojednáno později. Elektrostatické zvlákňování probíhalo na kovové tyčce. Použité napětí bylo v rozmezí 30 – 60 kV. Vzdálenost konce kovové tyčky a sběrného kolektoru byla nastavena na 10 cm. Na sběrném kolektoru byl černý papír, na kterém se ukládala vytvořená vlákenná vrstva. Okolní teplota byla v průměru 22 °C a vlhkost 37% RH.

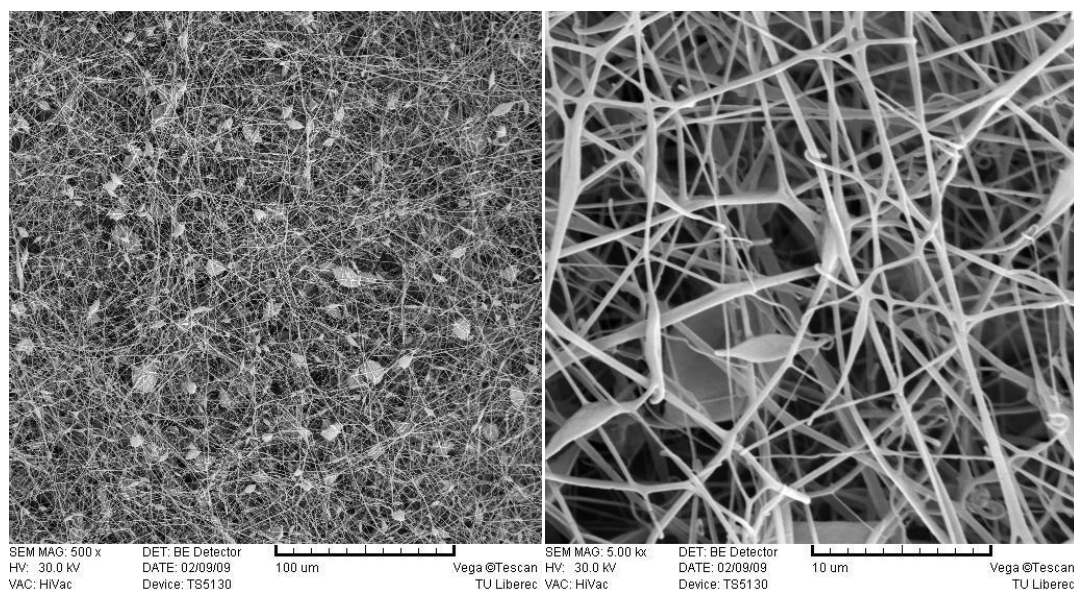
Tab. 13 Zhodnocení průběhu zvlákňování na tyčce.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Poměr | Průběh zvlákňování |
|---------------|-----------------------------------|--------------|---------------------------|
| 29. A | Dichlormetan/benzen | 6:4 | 4 |
| 30. A | Dichlormetan/etanol | 8:2 | 3 |
| 31. A | Dichlormetan/pyridin | 8:2 | 2 |
| 32. A | Tetrahydrofuran/pyridin | 9:1 | 4 |
| 33. A | Chloroform/DMSO | 6:4 | 2 |
| 34. A | Tetrahydrofuran/metanol | 9:1 | 2 |
| 35. A | Dichlormetan/DMSO | 9:1 | 2 |
| 36. A | Dichlormetan/DMSO/pyridin | 8:1:1 | 2 |
| 37. A | Tetrahydrofuran/DMSO/pyridin | 8:1:1 | 2 |
| 38. A | Dichlormetan/ethylacetát | 9:1 | 3 |
| 39. A | Dichlormetan/metanol | 9:1 | 3 |
| 40. A | Tetrahydrofuran/dichloreten | 8:2 | 3 |
| 41. A | Chloroform/DMA | 1:1 | 4 |
| 42. A | Tetrahydrofuran/DMA | 7:3 | 3 |
| 43. A | Chloroform/dichlormetan/DMSO | 3:3:4 | 3 |
| 44. D | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 3 |
| 45. D | Tetrahydrofuran/acetón | 8:2 | 3 |
| 46. D | Tetrahydrofuran/DMF | 8:2 | 3 |
| 47. D | Tetrahydrofuran/DMSO | 8:2 | 2 |
| 48. D | Dichlormetan/pyridin | 8:2 | 3 |
| 49. D | Tetrahydrofuran/pyridin | 9:1 | 4 |
| 50. D | Chloroform/DMSO | 6:4 | 4 |
| 51. D | Tetrahydrofuran/metanol | 9:1 | 2 |
| 52. D | Dichlormetan/DMSO | 9:1 | 2 |
| 53. D | Dichlormetan/DMSO/pyridin | 8:1:1 | 2 |
| 56. D | Dichlormetan/tetrahydrofuran | 2:1 | 2 |
| 57. D | Dichlormetan/tetrahydrofuran/DMSO | 6:3:1 | 2 |

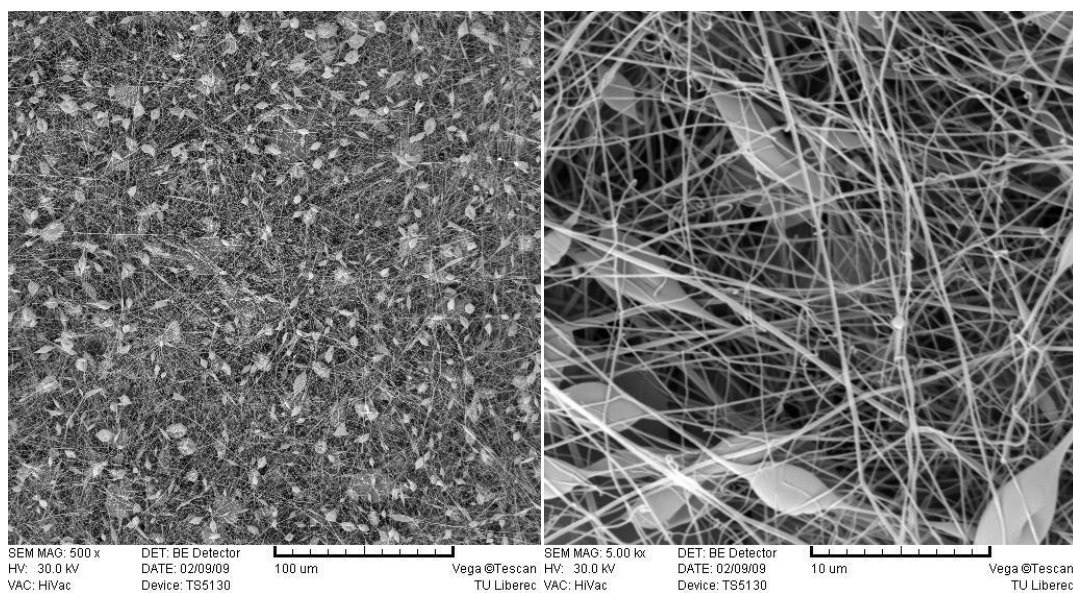
Z vybraných vrstev byly zhotoveny snímky rastrovacím elektronovým mikroskopem Vega. Z každého vzorku byly zhotoveny dva obrazy, jeden se zvětšením 500 krát – umístěný vlevo, a druhý se zvětšením 5000 krát – umístěný vpravo, viz obr. 15 – 18.



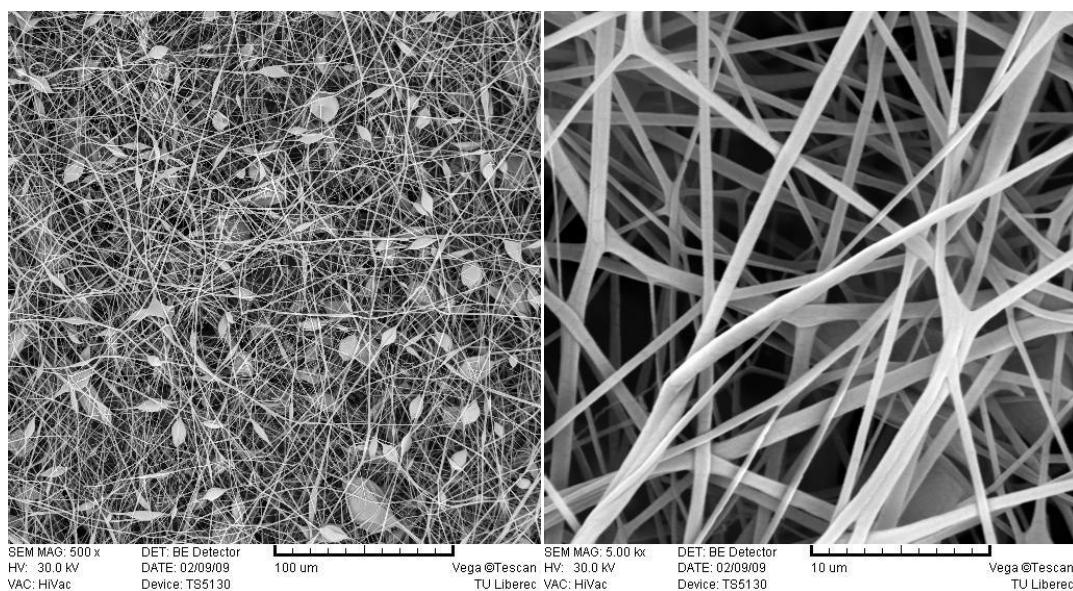
Obr. 15 Vzorek č. 33. A – Chloroform/DMSO; 6:4; 4%.



Obr. 16 Vzorek č. 35. A – Dichlormetan/DMSO; 9:1; 4%.



Obr. 17 Vzorek č. 48. D – Dichlormetan/pyridin; 8:2; 4%.



Obr. 18 Vzorek č. 52 D – Dichlormetan/DMSO; 9:1; 4%.

Žádný z uvedených vzorků, viz tab. 13, nevykazoval schopnost zvlákňovat z celého objemu kapky polymerního roztoku, což je základní předpoklad pro to, aby zvlákňování z válečku probíhalo z celého povrchu. Pro další zvlákňování na válečku

byly vybrány vzorky, které vykazovaly intenzivní zvlákňování alespoň z okrajů zvlákňovací tyčky, tj. ty, které byly zhodnoceny stupněm zvlákňování **2**.

Pro zvlákňování byl použit jak hladký, tak vroubkovaný váleček. Cílem bylo zjistit, jestli má rozdílná morfologie válečků vliv na průběh elektrostatického zvlákňování, viz kap. 15.3.

Tab. 14 Zhodnocení průběhu zvlákňování na hladkém a vroubkovaném válečku.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Poměr | Koncentrace [%] | Průběh zvlákňování | |
|--------|---------------------------------------|-------|-----------------|--------------------|---------------------|
| | | | | Hladký váleček | Vroubkovaný váleček |
| 58. D | Dichlormetan/ tetrahydrofuran/DMSO | 6:3:1 | 2,5 | 4 | 4 |
| 59. D | Dichlormetan/ DMSO | 9:1 | 4 | 3 | 3 |
| 60. D | Tetrahydrofuran/ DMSO | 8:2 | 4 | 3 | 3 |
| 61. D | Tetrahydrofuran/ metanol | 9:1 | 4 | 3 | 3 |
| 62. D | Chloroform/ DMSO | 6:4 | 4 | 4 | 4 |
| 63. D | Dichlormetan/ tetrahydrofuran/DMSO | 6:3:1 | 4 | 4 | 3 |
| 64. D | Tetrahydrofuran/ DMSO | 9:1 | 4 | 4 | 3 |

12.1 Diskuse výsledků

Zvolená 4% koncentrace polymerních roztoků se i v této části experimentu osvědčila a proto byla využita při přípravě dalších roztoků.

Nejlepší průběh zvlákňování, označený stupněm **2**, vykazovaly směsi dichlormetanu a pyridinu v poměru 9:1 hmot., dichlormetanu a DMSO v poměru 9:1 hmot., dichlormetanu, DMSO a pyridinu v poměru 8:1:1 hmot., dichlormetanu a tetrahydrofuranu v poměru 2:1 hmot. a dichlormetanu, tetrahydrofuranu a DMSO v poměru 6:3:1 hmot. Tetrahydrofuran tvořil směsi označené stupněm **2**, kromě již výše zmíněných s dichlormetanem, také s metanolem v poměru 9:1 hmot., s DMSO v poměru 8:2 hmot. a s DMSO a pyridinem v poměru 8:1:1 hmot. Chloroform se osvědčil ve směsi s DMSO v poměru 6:4 hmot.

Z několika vytvořených vrstev byly zhotoveny snímky na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Jak je vidět na obr. 16 a zejména pak na obr. 18, z polymerního roztoku ze směsi dichlormetanu/DMSO v poměru 9:1 hmot. byla vytvořena nanovláknenná vrstva tvořená vlákny, jejichž průměr byl větší než u vrstvy

vytvořené z polymerního roztoku tvořeného chloroformem/DMSO v poměru 6:4 hmot. U všech vytvořených vrstev bylo možné pozorovat tvorbu koráلكových defektů.

Zvlákňování na hladkém válečku nebylo opět úspěšné. U roztoků zhodnocených stupněm **3** probíhalo velmi slabě a to pouze z konců válečku. Proto byly pro srovnání roztoky zvlákňovány také na válečku vroubkovaném. Oproti hladkému válečku na něm probíhalo zvlákňování lépe. Proto bylo šest vzorků, které se zdály být nejvíce perspektivní, vybrány pro zvlákňování na válečku ojhleném, viz kap. 14.

13 Hodnocení zvlákňování

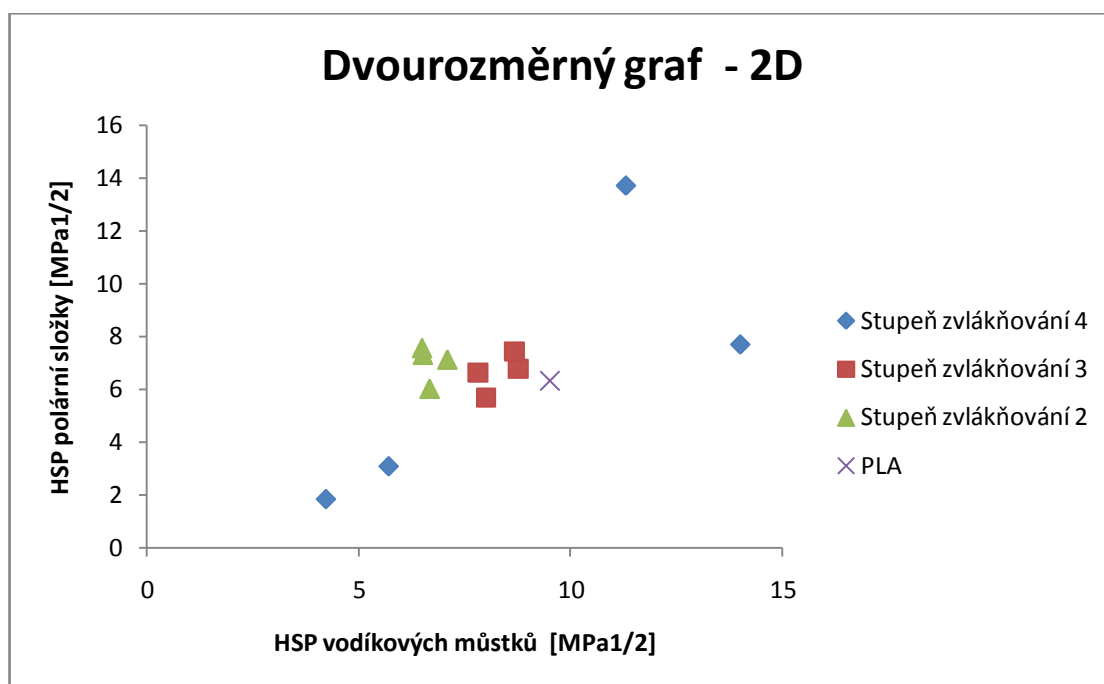
13.1 Grafické znázornění

V následující tabulce jsou uvedeny HSP složky směsí rozpouštědel, které jsou vyneseny do grafu. Pro lepší orientaci byly do grafu vyneseny vzorky, které reprezentovaly všechny stupně průběhu zvlákňování z tyčky, tj. **2, 3 a 4**.

Tab. 15 Vybrané vzorky zastupující jednotlivé průběhy electrospinningu.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Poměr | δ_a [Mpa ^{1/2}] | δ_p [Mpa ^{1/2}] | δ_h [Mpa ^{1/2}] | Průběh zvlák. |
|--------|---|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------|
| 1. A | Chloroform | | 17,8 | 3,1 | 5,7 | 4 |
| 3. A | Chloroform/ metanol | 1:1 | 16,45 | 7,7 | 14 | 4 |
| 9. A | DMF | | 17,4 | 13,7 | 11,3 | 4 |
| 29. A | Dichlormetan/benzen | 6:4 | 18,04 | 1,86 | 4,22 | 4 |
| 6. A | Tetrahydrofuran | | 16,8 | 5,7 | 8 | 3 |
| 30. A | Dichlormetan/ etanol | 8:2 | 17,72 | 6,8 | 8,76 | 3 |
| 42. A | Tetrahydrofuran/ DMA | 7:3 | 16,8 | 7,44 | 8,66 | 3 |
| 45. D | Tetrahydrofuran/ aceton | 8:2 | 16,54 | 6,64 | 7,8 | 3 |
| 52. D | Dichlormetan/ DMSO | 9:1 | 18,22 | 7,31 | 6,51 | 2 |
| 53. D | Dichlormetan/ DMSO/ pyridin | 8:1:1 | 18,3 | 7,56 | 6,49 | 2 |
| 56. D | Dichlormetan/ tetrahydrofuran | 2:1 | 17,556 | 6,039 | 6,666 | 2 |
| 57. D | Dichlormetan/ tetrahydrofuran/ DMSO | 6:3:1 | 17,8 | 7,13 | 7,08 | 2 |

Hansenův trojrozměrný, tj. 3-D graf je určený třemi osami, na kterých jsou vyneseny všechny tři složky parametrů rozpustnosti polymeru δ_d , δ_p a δ_h . Jeho konstrukce je však poměrně náročná, proto byl v této práci sestaven pouze 2-D graf. Jak již bylo popsáno v kap. 4.6.2, jsou do něho vynášeny pouze dvě složky HSP - δ_p a δ_h . Disperzní složka HSP je zanedbána na úkor 10 % přesnosti.



Obr. 19 Grafické znázornění průběhu zvlákňování.

13.1.1 Diskuse výsledků

Z HSP složek polymeru PLA a HSP směsi rozpouštědel uvedených v tab. 15 byl sestaven dvourozměrný graf podle Hansena. Na jeho vodorovnou osu byly vyneseny hodnoty vodíkových můstků δ_h [MPa^{1/2}] a na svislou osu hodnoty polární složky δ_p [MPa^{1/2}]. Jak je z grafu patrné, roztoky, jejichž HSP leží v těsné blízkosti HSP polymeru, vykazovaly stupeň zvlákňování **3**. Roztoky, jejichž HSP leží dále od HSP polymeru, byly zařazeny do stupně zvlákňování **2**. Roztoky se stupněm zvlákňování **4** leží v největší vzdálenosti od HSP polymeru.

Tímto grafem bylo ověřeno tvrzení z kap. 4.7, že rozpouštědlo ležící uprostřed rozpustnostní sféry polymeru rozpouští polymer tak účinně, že se mohou jednotlivá polymerní klubka mírně rozbalovat. Se zvýšenou četností molekulových interakcí se pak řetězce zaplétají, což zhoršuje průběh electrospinningu.

Pro nejlepší průběh electrospinningu se zdá být nejvhodnější, pokud HSP rozpouštědla nebo jeho směs leží mimo centrum rozpustnostní sféry, kde polymerní klubka zůstávají svinuta a seskupena do mikroskopických shluků, což má za následek mírný pokles viskozity.

13.2 Matematické znázornění

Polymer je v rozpouštědle rozpustný, pokud HSP rozpouštědla leží uvnitř sféry rozpustnosti polymeru. K určení polohy HSP rozpouštědla bez grafického znázornění slouží metoda, při níž se počítá vzdálenost rozpouštědla od středu rozpustnostní sféry. Pokud je tato vzdálenost menší než poloměr interakce polymeru, bude se polymer v daném rozpouštědle rozpouštět [33].

Metoda počítání vzdálenosti rozpouštědla od středu rozpustnostní sféry byla v této práci využita k tomu, aby se zjistila vzdálenost jednotlivých rozpouštědel a jejich směsí od centra rozpustností sféry polymeru. Bylo při ní využito všech tří Hansenových parametrů, tudíž nedocházelo k zanedbávání žádné složky.

Vzdálenost rozpouštědla nebo jejich směsí byla vypočítána podle následující rovnice:

$$D_{(S-P)} = \left[4(\delta_{ds} - \delta_{dp})^2 + (\delta_{ps} - \delta_{pp})^2 + (\delta_{hs} - \delta_{hp})^2 \right]^{1/2} \quad (11)$$

$D_{(S-P)}$ vzdálenost mezi rozpouštědlem a centrem rozpustnostní sféry polymeru
[Mpa^{1/2}]

δ_{xs} odpovídající složka Hansenova parametru pro rozpouštědlo [Mpa^{1/2}]

δ_{xp} odpovídající složka Hansenova parametru pro polymer [Mpa^{1/2}]

Z rovnice (10) byly vypočítány vzdálenosti všech rozpouštědel a jejich směsí od středu rozpustnostní sféry polymeru, viz příloha C. V tab. 16 jsou uvedeny tyto vzdálenosti pro vybraná rozpouštědla, shodná s těmi v tab. 15. Dále se zde porovnávala hodnota celkového Hildebrandova parametru rozpustnosti, vypočítaného z (5). Výsledky byly porovnány s výsledky získanými z grafického znázornění průběhu zvláknování.

Tab. 16 Vybrané vzorky směsí rozpouštědel, jejich vzdálenost od centra rozpustnostní sféry polymeru a hodnota jejich celkového Hildebrandova parametru rozpustnosti.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Poměr | Průběh zvlákňování | Vzdálenost $D_{(S-P)}$ [MPa ^{1/2}] | δ_t [MPa ^{1/2}] |
|--------|---|-------|-----------------------|--|-------------------------------------|
| 1. A | Chloroform | | 4 | 13,58 | 18,95 |
| 3. A | Chloroform/ metanol | 1:1 | 4 | 10,99 | 22,93 |
| 9. A | DMF | | 4 | 14,06 | 24,86 |
| 29. A | Dichlormetan/benzen | 6:4 | 4 | 14,82 | 18,62 |
| 6. A | Tetrahydrofuran | | 3 | 10,75 | 19,46 |
| 30. A | Dichlormetan/ etanol | 8:2 | 3 | 12,50 | 20,90 |
| 42. A | Tetrahydrofuran/ DMA | 7:3 | 3 | 10,72 | 20,31 |
| 45. D | Tetrahydrofuran/ aceton | 8:2 | 3 | 10,26 | 19,46 |
| 52. D | Dichlormetan/ DMSO | 9:1 | 2 | 13,83 | 20,68 |
| 53. D | Dichlormetan/ DMSO/ pyridin | 8:1:1 | 2 | 14,01 | 20,84 |
| 56. D | Dichlormetan/ tetrahydrofuran | 2:1 | 2 | 12,47 | 19,73 |
| 57. D | Dichlormetan/ tetrahydrofuran/ DMSO | 6:3:1 | 2 | 12,89 | 20,44 |

13.2.1 Diskuse výsledků

Jak je vidět z tab. 16, výsledky matematického znázornění nejsou tak jednoznačné, jak u znázornění grafického. Nejmenší intervaly hodnot vzdálenosti rozpouštědla nebo směsí rozpouštědel a centra rozpustnostní sféry polymeru, i Hildebrandův parametr rozpustnosti δ_t , mají vzorky zhodnocené stupněm zvlákňování **2**, které mají $D_{(S-P)}$ v intervalu $<12,89; 14,01>$ [MPa^{1/2}] a δ_t v intervalu $<19,73; 20,84>$ [MPa^{1/2}]. Roztoky se stupněm zvlákňování **3** a **4** se liší buď v hodnotě vzdálenosti rozpouštědla od centra rozpustnostní sféry nebo v hodnotě celkového Hildebrandova parametru rozpustnosti.

14 Příprava vzorků pro zvlákňování na ožehleném válečku

Pro zvlákňování na ožehleném válečku bylo vybráno šest vzorků, které se jevíly perspektivní při zvlákňování z válečku vroubkovaného. Polymerní roztoky byly připravovány v množství 35 g. Vzorky s obsahem tetrahydrofuranu byly při svém rozpouštění míchány na magnetickém míchadle a zahřívány na 70 °C po dobu 24 hodin.

Zvlákňování na poloprovozním zařízení probíhalo za následujících podmínek. Vzdálenost osy válečku od protielektrody byla nastavena na 175 mm. Po protielektrodě se pohybovala netkaná textilie typu spunbond rychlostí 0,08 m/min, na kterou se ukládala vytvořená nanovláknenná vrstva. Vnitřní prostor byl klimatizován, relativní vlhkost uvnitř zařízení byla 20 % RH a teplota 30 °C. Množství přiváděného, resp. odváděného vzduchu bylo 80 m³/hod.

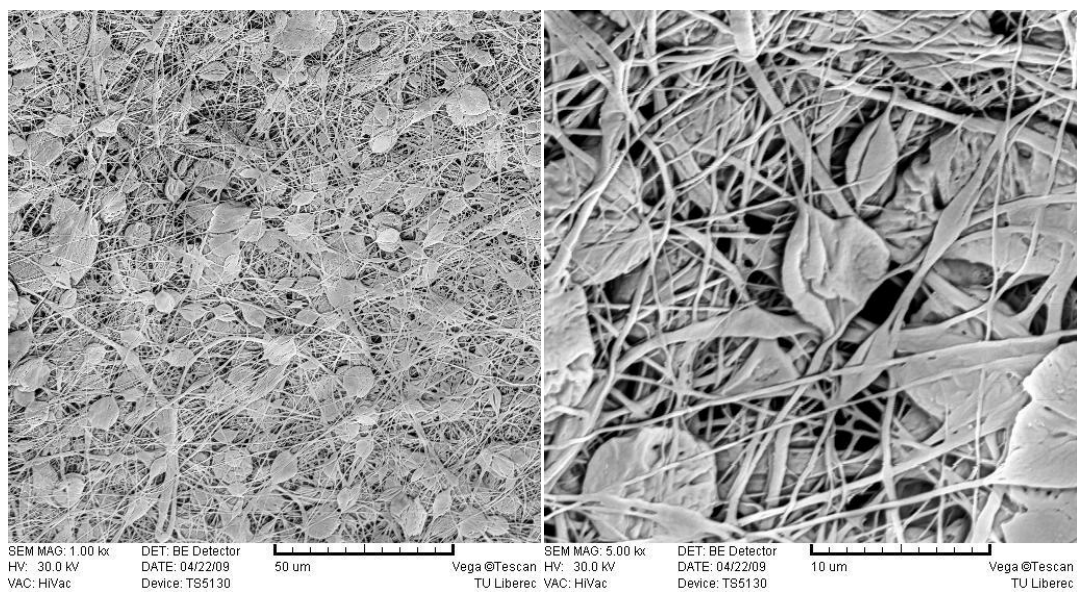
Tab. 17 Složení úspěšně zvlákňovaných polymerních roztoků.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Poměr | Koncentrace [%] |
|--------|-----------------------------------|-------|-----------------|
| 65. D | Tetrahydrofuran/DMSO | 8:2 | 4 |
| 66. D | Tetrahydrofuran/DMSO | 9:1 | 4 |
| 67. D | Tetrahydrofuran/metanol | 9:1 | 4 |
| 68. D | Dichlormetan/DMSO | 9:1 | 4 |
| 69. D | Dichlormetan/DMSO/pyridin | 8:1:1 | 4 |
| 70. D | Dichlormetan/tetrahydrofuran/DMSO | 6:3:1 | 3 |

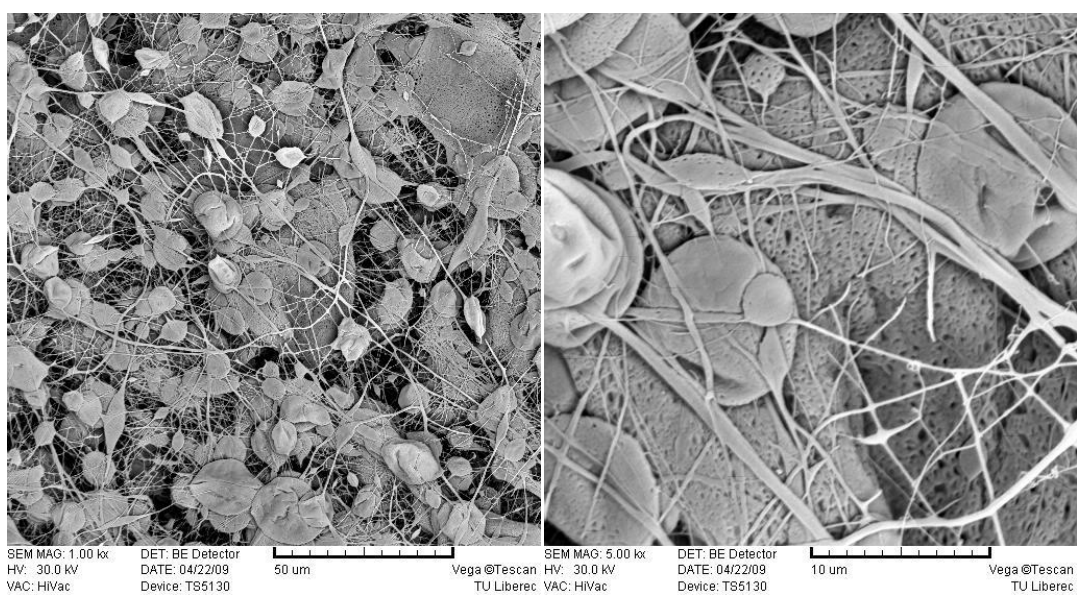
Tab. 18 Zhodnocení průběhu zvlákňování na ožehleném válečku.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Poměr | Průběh zvlákňování |
|--------|-----------------------------------|-------|--------------------|
| 65. D | Tetrahydrofuran/DMSO | 8:2 | 1 |
| 66. D | Tetrahydrofuran/DMSO | 9:1 | 1 |
| 67. D | Tetrahydrofuran/metanol | 9:1 | 1 |
| 68. D | Dichlormetan/DMSO | 9:1 | 1 |
| 69. D | Dichlormetan/DMSO/pyridin | 8:1:1 | 1 |
| 70. D | Dichlormetan/tetrahydrofuran/DMSO | 6:3:1 | 1 |

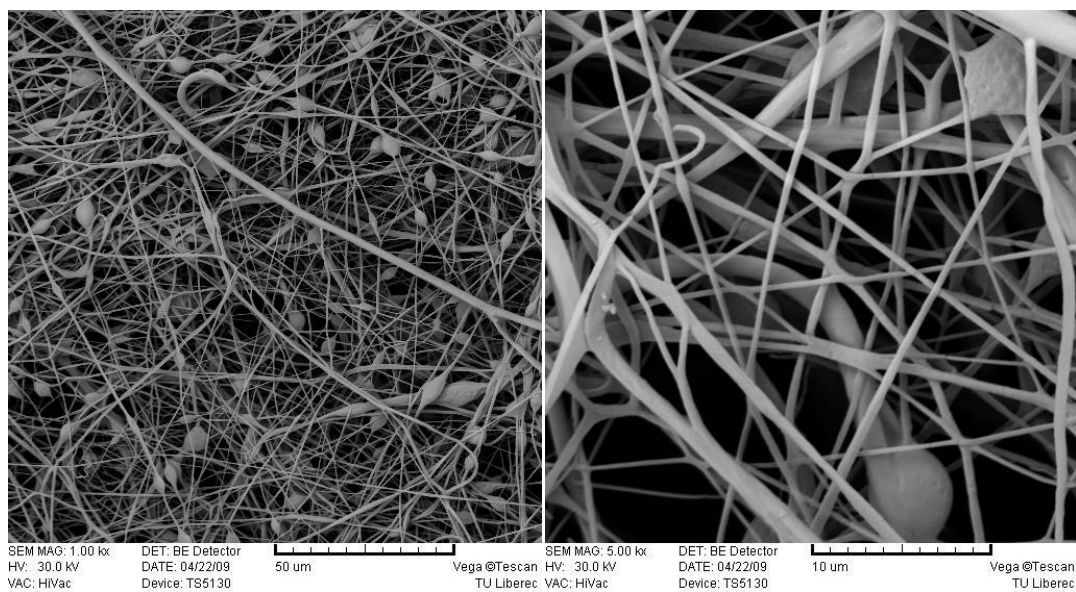
Na obr. 20 – 24 jsou snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu zachycující vytvořené nanovláknenné vrstvy. Vlevo zvětšený 1000 krát, vpravo zvětšený 5000 krát.



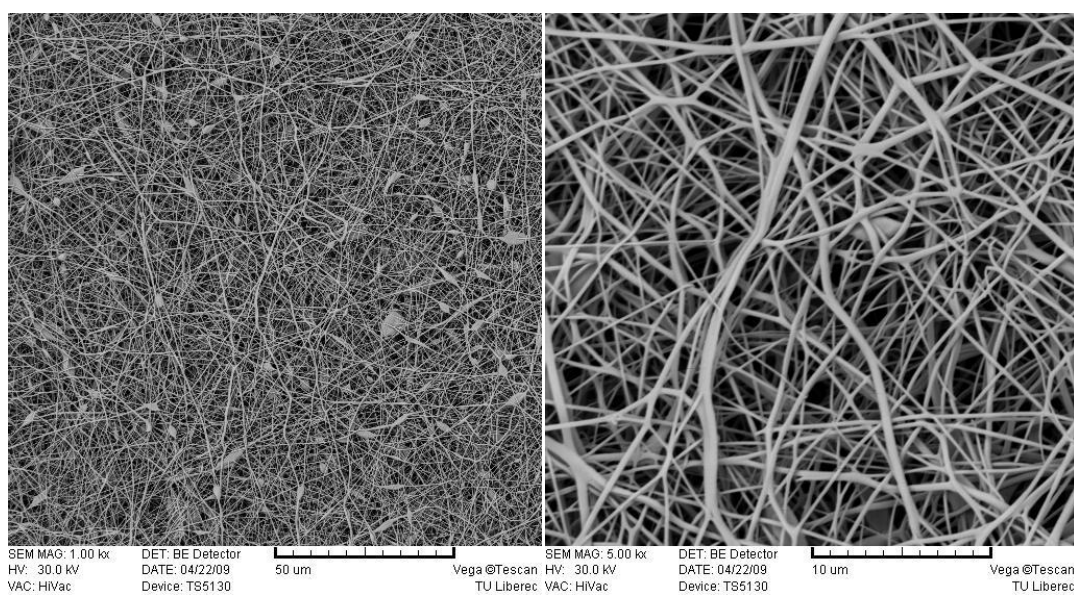
Obr. 20 Vrstva vytvořená ze vzorku č. 65. D - Tetrahydrofuran/DMSO; 8:2; 4%.



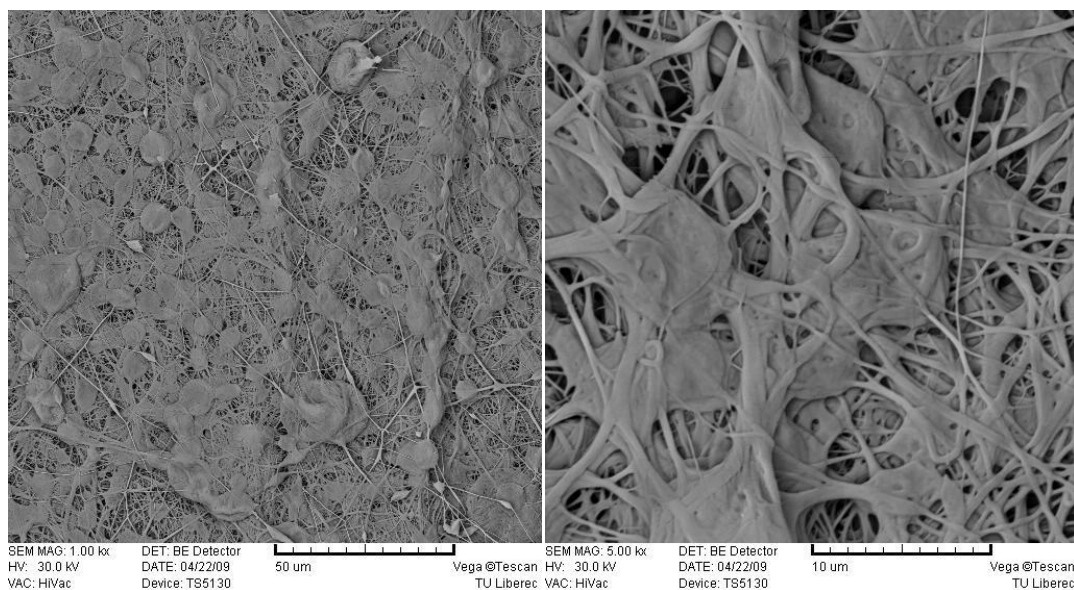
Obr. 21 Vrstva vytvořená ze vzorku č. 66. D - Tetrahydrofuran/DMSO; 9:1; 4%.



Obr. 22 Vrstva vytvořená ze vzorku č. 68. D - Dichlormetan/DMSO; 9:1; 4%.



Obr. 23 Vrstva vytvořená ze vzorku č. 69. D - Dichlormetan/DMSO/pyridin; 8:1:1; 4%.



Obr. 24 Vrstva vytvořená ze vzorku č. 70. D - Dichlormetan/tetrahydrofuran/DMSO; 6:3:1; 4%.

Všech šest vzorků polymerních roztoků se podařilo na ojhleném válečku zvláknit. Jak je ze SEM snímků patrné, pouze dvě verze roztoku PLA se zdály být perspektivní pro elektrostatické zvlákňování s dostatečnou intenzitou, která vyústila v samonosnou nanovláknennou vrstvu. Jednalo se o roztoky č. 68 a 69. Tloušťka vzniklých vrstev byla změřena na tloušťkoměru Automatic Micrometer značky Louis Schopper, Leipzig s přitlakem 50 Pa. Plocha měřící části zařízení byla $7,07 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Hmotnost byla změřena na analytických vahách Acculac Atilon 124–V.

Tab. 19 Vlastnosti vyrobených vrstev.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Poměr | Počet vrstev | Tloušťka [µm] | Plošná hmotnost [g/m ²] |
|--------|---------------------------|-------|--------------|---------------|-------------------------------------|
| 68. D | Dichlormetan/DMSO | 9:1 | 4 | 0,076 | 10,31 |
| 69. D | Dichlormetan/DMSO/pyridin | 8:1:1 | 5 | 0,025 | 4,38 |

14.1 Diskuse výsledků

Ze všech šesti polymerních roztoků, které byly v této kapitole použity pro zvlákňování na ojhleném válečku, se podařila vytvořit souvislá nanovláknenná vrstva. Nejlepší vrstva, podle vizuálního zhodnocení, byla vytvořena z roztoků PLA č. 68 a 69, tedy s použitím směsi dichlormetanu/DMSO v poměru 9:1 hmot. a koncentraci 4%, a

dichlormetanu/DMSO/pyridinu v poměru 8:1:1 hmot. a v koncentraci 4%. Oba polymerní roztoky byly následně vyrobeny v množství 50 g a byly z nich elektrostatickým zvlákňováním na ojetém válečku vytvořeny několikanásobné nanovlákněné vrstvy. SEM snímky zhotovených vrstev potvrdily předpoklad nejlépe zvlákňovaných polymerních roztoků ze vzorků č. 68 a 69. Druhá ze zmíněných směsí vytvořila nejvyšší nanovlákněnou vrstvu. Parametry nanovlákněných vrstev jsou uvedeny v tab. 19. Lze z nich také odhadnout, že vlákněná vrstva ze vzorku č. 69 je tvořena velmi jemnými vlákny, protože ačkoliv sestává z pěti vrstev, má menší tloušťku i plošnou hmotnost, než vrstva z č. 68. Rozdíl v jemnosti vláken obou vrstev je patrný také ze SEM snímků, viz obr. 22 a obr. 23.

15 Zhodnocení vlivu ostatních parametrů na elektrostatické zvlákňování

15.1 Vliv solí na elektrostatické zvlákňování

Důležitou vlastností, která ovlivňuje elektrostatické zvlákňování, je vodivost polymerních roztoků. Čím je vodivost vyšší, tím lépe probíhá elektrostatické zvlákňování. Jelikož mají organická rozpouštědla obecně nízkou vodivost, můžeme ji zvýšit přidáním soli do polymerního roztoku. V této práci se zjišťoval vliv nasyceného roztoku tetraethylamoniumchloridu (TEACH) v CHCl_3 , tetraethylamoniumbromidu (TEAB) v CHCl_3 a tetrabutylamoniumchloridu (TBACH) v CHCl_3 na průběh elektrostatického zvlákňování.

V následující tabulce jsou uvedeny roztoky, ke kterým byla sůl přidána, a zhodnocení jejího vlivu na elektrostatické zvlákňování.

Tab. 20 Vliv soli na elektrostatické zvlákňování.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Přidaná sůl | Účinek soli na zvlákňování |
|--------|-------------------------|-------------|----------------------------|
| 1. A | Chloroform | TEACH | zhoršení |
| 2. A | Dichlormetan | TEACH | zlepšení |
| 4. A | Chloroform/dichlormetan | TEACH | zhoršení |
| 5. A | Chloroform/aceton | TEACH | zhoršení |
| 7. A | Dichlormetan/DMF | TEACH | zhoršení |
| | | TEAB | zhoršení |
| 13. B | Dichlormetan | TEAB | zlepšení |
| 19. A | Dichlormetan/chloroform | TBACH | bez účinku |

| | | | |
|-------|------------------------|-------|----------|
| 20. A | Dichlormetan/DMF | TBACH | zlepšení |
| | | TEAB | zhoršení |
| 22. A | Tetrahydrofuran/aceton | TBACH | zlepšení |
| | | TEAB | zlepšení |
| 23. A | Tetrahydrofuran/DMF | TBACH | zlepšení |
| | | TEAB | zlepšení |
| 24. A | Tetrahydrofuran/DMSO | TBACH | zlepšení |
| | | TEAB | zlepšení |

Tab. 21 Výsledky zvlákňování roztoků obsahující sůl. Zvlákňováno na vroubkovaném válečku.

| Vzorek | Rozpouštědlo | Poměr | Koncentrace [%] | Průběh zvlákňování |
|--------|--|--|-----------------|--------------------|
| 25. C | Dichlormetan + TBACH | 8 kapek CH_2Cl_2 / 1 kapka TBACH | 4 | 2 |
| 28. C | Dichlormetan/ tetrahydrofuran + TBACH | 2:1 8 kapek CH_2Cl_2 / 1 kapka TBACH | 2,5 | 1 |



Obr. 25 Vytvořená vlákenná vrstva z roztoku dichlormetanu/TBACH v poměru 8:1 obj., ke kterému byl přidán tetrahydrofuran do poměru 2:1 hmot. Zvlákňováno na vroubkovaném válečku.

15.1.1 Diskuse výsledků

V této části experimentu se pracovalo s nasycenými roztoky solí TBACH, TEACH a TEAB v CHCl_3 . I když přídavek soli neměl vždy příznivý vliv na electrospinning, experimentem bylo zjištěno, že z roztoku tvořeného dichlormetanem a solí TBACH v poměru 8:1 obj. %, ke kterému byl před samotným zvlákňováním přidán tetrahydrofuran do poměru 2:1 hmot. %, probíhalo zvlákňování z celého povrchu kapky polymeru. Pokud byl však tetrahydrofuran přidán do roztoku již při jeho přípravě, zvlákňování z celého povrchu kapky neprobíhalo.

Proto byl připraven roztok dichlormetan/TBACH v poměru 8:1 obj. také v množství 15 g, do kterého byl přidán tetrahydrofuran až těsně před zvlákňováním a vzniklý polymerní roztok byl zvlákněn na hladkém a vroubkovaném válečku. Zvlákňování probíhalo lépe na vroubkovaném válečku. Vzniklá vrstva je znázorněna na obr. 25.

15.2 Vliv rozdílnosti použitých polymerů PLA na elektrostatické zvlákňování

V experimentu této diplomové práce byly použity tři druhy polymeru PLA. Z důvodu nedostatku jiné formy byla využita na prvotní experimenty, kdy se zjišťovala vhodná rozpouštědla, PLA ve formě vláken. Vlákná však mohla mít povrchové úpravy, které mohly elektrostatické zvlákňování ovlivňovat.

V dalších částech experimentu byly použity Resomery[®], které představovaly biologický PLA. Tento materiál je však velice drahý, proto byl pro další zkoušení použit materiál ve formě granulí.

Všechny použité formy PLA byly porovnány pomocí FTIR spekter. Tato analytická technika je určena především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek.

Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance na vlnové délce dopadajícího záření.

Všechny tři druhy PLA byly hodnoceny reflexní technikou na ATR podstavci (krystal ZnSe) na přístroji Spectrum One Perkin-Elmer. Tato metoda je založena na principu násobného úplného odrazu záření na rozhraní měřeného vzorku a měřícího

krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu. Svazek paprsků je přiveden do krystalu soustavou zrcadel tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce totálního odrazu. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém světle zeslabena. Takto získané spektrum se do značné míry podobá spektru změřenému v transmitančním režimu [34].

V oblasti charakteristických skupinových vibrací dochází k vibracím s vysokou energií, které neinteragují s uhlíkatou kostrou molekuly. Tyto vibrace leží u vyšších hodnot vlnočtů střední infračervené oblasti, mezi $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$. V tab. 22 jsou uvedeny příklady charakteristických skupinových vibrací [35].

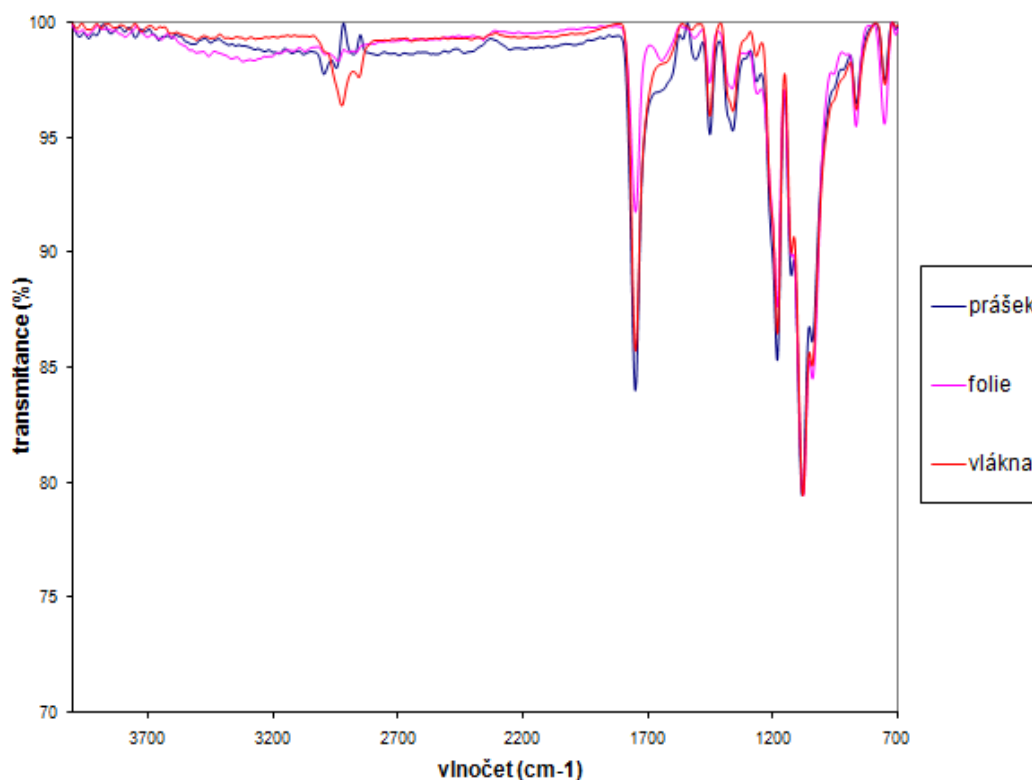
Tab. 22 Charakteristické skupinové vibrace.

| Charakteristická skupina | Pozorovaný vlnoččet vibrace [cm^{-1}] |
|---|--|
| X-H (O-H, N-H) | okolo 3600 |
| C-H valenční | okolo 3000 |
| Valenční vibrace trojných vazeb | 2000 – 2500 |
| C=O valenční vibrace | okolo 1700 |
| C=C valenční vibrace | okolo 1650 |
| Aromatické systémy | okolo 1500 |
| -NH ₂ , -NH, -CH ₂ deformační vibrace | okolo 1500 |

Za charakteristickou skupinovou oblastí se nachází oblast skeletárních vibrací, kde jednotlivé změřené pásy nelze přiřadit jednotlivým vazbám. Vibrace jsou zde charakteristické pro molekulu jako celek. Tato oblast leží mezi $1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ [35].

Granule PLA byly při působení tlaku a teploty 170°C přetvořeny na fólii, která umožňovala FTIR analýzu.

Infračervené spektrum získané reflexní technikou je znázorněno na obr. 26.



Obr. 26 Infračervené spektrum všech tří druhů polymeru PLA.

15.2.1 Diskuze výsledků

V oblasti vibrací C=C vazby mírně kolísá výška píku vibrace především kvůli karbonylu. Ten je v grafu znázorněný v oblasti přibližně 1740 cm^{-1} . Výška jeho píku u jednotlivých druhů PLA není tak významná. Mnohem důležitější je, že vrcholy těchto píků leží ve stejném vlnočtu, z čehož vyplývá, že okolí karbonylu ve strukturní jednotce PLA je u všech druhů stejné. V oblasti vibrace C-H, tj. okolo 3000 cm^{-1} , se především u práškového materiálu projeví různé falešné odlesky.

Na základě infračerveného spektra polymerů získaného reflexní technikou bylo zjištěno, že se používané druhy PLA od sebe výrazně neliší. Závěry získané z experimentů s PLA s označením **D**, se kterým se především pracovalo, by měly být aplikovatelné i na ostatní PLA, především na Resomery[®] označené **B** a **C**.

15.3 Vliv morfologie válečku na elektrostatické zvlákňování

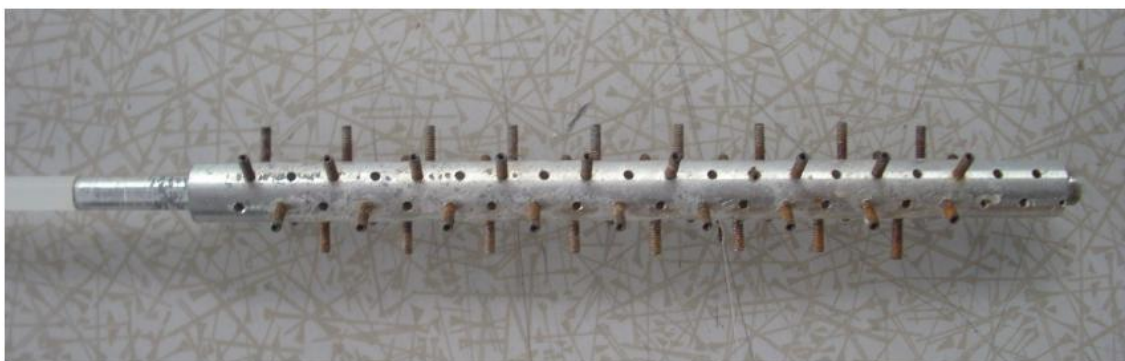
Na elektrostatické zvlákňování má bezpochyby vliv i morfologie válečku. To bylo možné pozorovat také v tomto experimentu, kdy byl pro zvlákňování použit hladký, vroubkovaný a ojhlený váleček, viz obr. 27 - 29.



Obr. 27 Hladký váleček



Obr. 28 Vroubkovaný váleček



Obr. 29 Ojehlený váleček

Hladký i vroubkovaný váleček mají délku pracovní plochy 83 mm a jejich průměr je 14 mm. Vroubkovaný váleček má na svém povrchu 15 vrubů o velikosti 2 mm. Ojehlený váleček má délku pracovní plochy 150 mm. Jeho průměr je 11 mm a připevněné jehly jsou dlouhé 6 mm. Vzdálenost mezi jehlami je 15 mm. Jsou umístěny v šesti řadách.

15.3.1 Diskuze výsledků

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, nejlepší vliv na zvlákňování měl ožehlený váleček, kdežto na válečku hladkém zvlákňování téměř neprobíhalo.

Je to dáno tím, že na koncích hladkého válečku, kde je ostrá hrana, se vytvářely koncentrátoři napětí, a proto zvlákňování probíhalo převážně z těchto míst. Na válečku vroubkovaném je těchto hran a tudíž i koncentrátorů více, proto také zvlákňování probíhalo lépe. Na ožehleném válečku se však největší intenzita elektrického pole soustředila do konců úzkých jehel, kde větší koncentrace siločar umožnila velmi dobrý průběh zvlákňování. Dále také platí, že čím je větší intenzita elektrického pole, tím menší je potřeba napájecího napětí.

Závěr

Tato diplomová práce se zabývala elektrostatickým zvlákňováním kyseliny polymléčné s cílem vytvořit samonosnou nanovláknennou vrstvu, která by byla vhodná pro následné aplikace ve tkáňovém inženýrství.

Bylo velmi obtížné nalézt směsi rozpouštědel, které by polymer účinně rozpouštěly, a zároveň z nich probíhalo elektrostatické zvlákňování. Aspektů, které zvlákňování ovlivňují, je mnoho, např. viskozita a vodivost roztoků, molekulová hmotnost polymeru, těkavost a permitivita rozpouštědla a mnoho dalších. Ani polymerní roztok vhodné viskozity však nezaručí jeho úspěšné zvlákňování z volné hladiny vlivem elektrického pole.

Proto byla v této práci aplikována teorie Hansenových parametrů rozpustnosti. Na jejich základě byly hledány vhodné směsi rozpouštědel, ze kterých by elektrostatické zvlákňování probíhalo co nejlépe.

Pracovalo se s třemi základními rozpouštědly PLA, a to s tetrahydrofuranem, dichlormetanem a chloroformem. Chloroform se jako rozpouštědlo neosvědčil a proto byly experimenty zaměřeny především na dvě výše zmíněná rozpouštědla.

Z polymerních roztoků č. 68 a 69, tedy s použitím směsi dichlormetanu/DMSO v poměru 9:1 hmot. a koncentraci 4%, a dichlormetanu/DMSO/pyridinu v poměru 8:1:1 hmot. a v koncentraci 4% se podařilo vytvořit souvislá nanovláknenná vrstva. Druhá ze zmíněných směsí vytvořila nejkvalitnější nanovláknennou vrstvu. Ze SEM snímků lze také odhadnout, že vláknenná vrstva z vzorku č. 69 je tvořena velmi jemnými vlákny, protože ačkoliv sestává z pěti vrstev, má menší tloušťku i plošnou hmotnost, než vrstva z č. 68.

Ostatní vytvořené vrstvy nebyly tak kvalitní a nebyly tvořeny jemnými vlákny, ale některé z nich vykazovaly pórovitou strukturu, např. vzorek č. 66, z roztoku tetrahydrofuran/DMSO v poměru 9:1 hmot. a koncentraci 4%.

Grafickým znázorněním bylo ověřeno tvrzení, že rozpouštědlo ležící uprostřed rozpustnostní sféry polymeru rozpouští polymer tak účinně, že se mohou jednotlivá polymerní klubka mírně rozbalovat. Se zvýšenou četností molekulových interakcí se pak řetězce zaplétají, což zhoršuje průběh electrospinningu. Pro nejlepší průběh electrospinningu se zdá být nejvhodnější, pokud HSP rozpouštědla nebo jeho směsí leží mimo centrum rozpustnostní sféry, kde polymerní klubka zůstávají částečně svinuta a seskupena do mikroskopických shluků, což má za následek mírný pokles viskozity.

Matematickým znázorněním, pomocí vzdálenosti mezi rozpouštědlem a centrem rozpustnostní sféry polymeru a celkového Hildebrandova parametru rozpustnosti, bylo zjištěno, že polymerní roztoky, ze kterých zvlákňování probíhalo nejlépe, mají $D_{(S-P)}$ přibližně v intervalu $\langle 12,89; 14,01 \rangle$ [$\text{Mpa}^{1/2}$] a δ_t v intervalu $\langle 19,73; 20,84 \rangle$ [$\text{Mpa}^{1/2}$]. Roztoky se horším stupněm zvlákňování se liší buď v hodnotách vzdáleností rozpouštědla od centra rozpustnostní sféry nebo v hodnotě celkového Hildebrandova parametru rozpustnosti. To bylo také následně ověřeno hodnotami vzorků č. 68 a 69, ze kterých vnikly nanovlákněné vrstvy. Polymerní roztok z dichlormetanu/DMSO má $D_{(S-P)} = 13,83 \text{ Mpa}^{1/2}$ a $\delta_t = 20,68 \text{ Mpa}^{1/2}$ ($\delta_d = 18,22$, $\delta_p = 7,31$ a $\delta_h = 6,51$ [$\text{Mpa}^{1/2}$]). Polymerní roztok z dichlormetanu/DMSO/pyridinu má $D_{(S-P)} = 14,01 \text{ Mpa}^{1/2}$ a $\delta_t = 20,84 \text{ Mpa}^{1/2}$ ($\delta_d = 18,3$, $\delta_p = 7,56$ a $\delta_h = 6,49$ [$\text{Mpa}^{1/2}$]).

I když přídavek soli neměl vždy příznivý vliv na průběh electrospinningu, experimentem bylo zjištěno, že z roztoku tvořeného dichlormetanem a nasyceným roztokem soli TBACH v CHCl_3 v poměru 8:1 obj. %, ke kterému byl před samotným zvlákňováním přidán tetrahydrofuran do poměru 2:1 hmot. %, probíhalo zvlákňování z celého povrchu kapky polymeru. Zvlákňováním na vroubkovaném válečku vznikla objemná vlákněná vrstva. Protože však pro biomedicínské aplikace není aplikace soli žádoucí, dále se s ní již nepracovalo.

Na základě infračerveného spektra polymerů získaného reflexní technikou bylo zjištěno, že se používané druhy PLA od sebe výrazně neliší. Závěry získané z experimentů s PLA ve formě granulí, se kterým se především pracovalo, by měly být aplikovatelné i na ostatní PLA, zejména na Resomery[®], které jsou určeny pro biologické aplikace.

Velmi výrazný vliv na zvlákňování měl ojhlený váleček, zatímco na válečku hladkém zvlákňování téměř neprobíhalo. Tuto skutečnost vysvětluje fakt, že na ojhleném válečku je největší intenzita elektrického pole soustředěna do konců úzkých jehel, což napomáhá úspěšnému zvlákňování.

Tato práce by mohla být výchozí při studování těkavosti rozpouštědel a jejich vlivu na elektrostatické zvlákňování. Dále by bylo vhodné najít způsob, jak z vytvořené nanovlákněné vrstvy odstranit případné zbytky zdraví škodlivého pyridinu, který má velmi nízkou těkavost a proto se během zvlákňování nevypaří.

Seznam použité literatury

- [1] Co je to biodegradabilita? [online] [cit. 1. 2. 2009]
Dostupné na World Wide Web: http://www.hbabio.cz/profil_faq.html
- [2] Biodegradovatelné polymery v obalové technice, [online] [cit. 1. 2. 2009]
Dostupné na World Wide Web: http://www.packaging-cz.cz/pdf/2004_06/Packaging_06_04-6.pdf
- [3] Smith, R. (2005) Biodegradable polymers for industrial applications, Woodhead Publishing Limited. ISBN-13: 978-1-85573-934-5.
- [4] Slejška, A. (1997) Testování biodegradability [online] [cit. 1. 2. 2009]
Dostupné na World Wide Web: http://stary.biom.cz/clen/as/biodegr_test.html
- [5] Park, J. B., Bronzino, J. D. (2003) Biomaterials: Principles and applications, CRC PRESS. ISBN-13: 978-0-84931-491-7
- [6] Biodegradable Plastics - Developments and Environmental Impacts [online] [cit. 20. 2. 2009] Dostupné na World Wide Web: <http://www.environment.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/chapter6.html>
- [7] Biologicky odbouratelné obaly z kukuřice [online] [cit. 20. 2. 2009]
Dostupné na World Wide Web: http://www.enviweb.cz/?env=odpady_archiv_eiigc/Biologicky_odbouratelne_obaly_z_kukurice.html
- [8] Blackburn, R. S. (2005) Biodegradable and sustainable fibres, Woodhead Publishing Limited. ISBN-13: 978-1-85573-916-1.
- [9] Middleton, J. C., Tipton, A. J. (1998) Synthetic Bioodegradable Polymers as Medical Devices, Medical Plastics and Biomaterials, March.
- [10] Plasty budoucnosti [online] [cit. 20. 2. 2009]
Dostupné na World Wide Web: http://www.enviweb.cz/?env=chemlatky_archiv_hdfjc/Plasty_budoucnosti.html
- [11] Růžičková, J. (2004) Elektrostatické zvlákňování nanovláken, Skripta TUL. ISBN 80-7083-867-1.
- [12] Electrospinning [online] [cit. 20. 2. 2009]
Dostupné na World Wide Web: <http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning/electrspinning.html>
- [13] Rešeršní databáze patentů a užitných vzorů [online] [cit. 8. 3. 2009]
Dostupné na World Wide Web: <http://isdv.upv.cz/portal/pls/portal/portlets.pts.det?xprim=464826&lan=cs>

- [14] Patra, S. N., Easteal, A. J., Bhattacharyya, D. (2009) Parametric study of manufacturing poly(lactic) acid nanofibrous mat by electrospinning, J. Mater. Sci., no. 44: 647 – 654.
- [15] Röcker, T., Greiner, A. (2008) Electrospinning of poly-L-lactide nanofibers on liquid reservoir collectors, e-Polymers, no. 111, Aug. 27.
- [16] Jun, Z., Hou, H., Schaper, A., Wendorff, J. H., Greiner, A. (2003) Poly-L-lactide nanofibres by electrospinning – Influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology, e-Polymers, no. 009, March 8.
- [17] Bekárek V., Nevěčná T. (1992) Rozpouštědlové vlivy v chemii a jejich hodnocení, Academia Praha. ISBN 80-200-0142-5.
- [18] Sill, T. J., von Recum, H. A. (2008) Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering, Biomaterials 29, 1989 – 2006.
- [19] Megelski, S., Stephens, J. S., Chase, D. B., Rabolt, J. F. (2002) Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. Macromolecules Oct. 22; 35 (22), 8456 - 66 .
- [20] Seidlová, D., Sedláčková, Z. (2008) Electrospinning biodegradabilního kopolymeru CLA/CLO, Semestrální práce, TU Liberec
- [21] Agrawal, A., Saran, A. D., Rath, S. S. and Khanna, A. (2004) Constrained nonlinear optimization for solubility parameters of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid) – validation and comparison, Polymer, Vol. 45, 8603-8612.
- [22] DS SAEDELEIR – textile platform [online] [cit. 19. 3. 2009]
Dostupné na World Wide Web: <http://www.dstextileplatform.com/en/index.html>
- [23] Boehringer Ingelheim [online] [cit. 19. 3. 2009]
Dostupné na World Wide Web: <http://www.boehringer-ingelheim.cz/cz/Home/index.jsp>
- [24] Materiálové listy o produktu PLA od firmy Boehringer-Ingelheim – Resomer[®] [online] [cit. 20. 3. 2009] Dostupné na World Wide Web: <http://www.boehringer-ingelheim.com/corporate/ic/pharmachem/products/resomer.asp>
- [25] NatureWorks LLC [online] [cit. 25. 3. 2009]
Dostupné na World Wide Web: <http://www.natureworkslc.com/>
- [26] Materiálové listy o produktu PLA s označením 6751D od firmy Nature Works LLC [online] [cit. 20. 3. 2009] Dostupné na World Wide Web:
http://www.natureworkslc.com/product-and-applications/ingeo-biopolymer/technical-resources/~media/product%20and%20applications/ingeo%20fibers/technical%20resources/technical%20data%20sheets/technicaldatasheet_6751d_pdf.ashx
- [27] Vohlídal, J., Julák, A., Štulík, K. (1999) Chemické a analytické tabulky, Grada publishing, Praha. ISBN 80-7169-855-5.

- [28] Tenze par nad kapalinou [online] [cit. 7. 4. 2009]
Dostupné na World Wide Web:
<http://www.fp.tul.cz/kch/exnar/ft/07%20Skupenske%20stavy.doc>.
- [29] Dipólový moment [online] [cit. 7. 4. 2009] Dostupné na World Wide Web:
http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/dipolovy_moment.html
- [30] Mechlová, E., Košťál, K. (2001) Výkladový slovník fyziky pro základní vysokoškolský kurz, Prometheus Praha, ISBN: 80-7196-151-5
- [31] Hoftyzer, P. J., van Krevelen, D. W. (1976) Properties of polymer, 2nd ed., Butterworth, London, 152.
- [32] Dolobene gel [online] [cit. 15. 4. 2009]
Dostupné na World Wide Web: <http://www.lekynainternetu.cz/p/dolobene-gel-50g/>
- [33] Burke, J. (1984) Solubility Parameters: Theory and Application [online] [cit. 12. 2. 2009] Dostupné na World Wide Web:
<http://aic.stanford.edu/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>
- [34] Infračervená spektroskopie [online] [cit. 16. 4. 2009]
Dostupné na World Wide Web: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>
- [35] Molekulová absorpční spektrometrie v IR oblasti [online] [cit. 12. 2. 2009]
Dostupné na World Wide Web:
http://tomcat.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/spektrab.htm

Seznam příloh

Příloha A – Seznam vzorků

Příloha B – Vypočítané HSP složky pro všechny směsi rozpouštědel

Příloha C – Vypočítané vzdálenosti rozpouštědel a jejich směsí od centra rozpustnostní sféry polymeru

Příloha A – Seznam vzorků

| Vzorek | Směs rozpouštědel | Poměr | Vzorek | Směs rozpouštědel | Poměr |
|-----------|-----------------------------|-------|-----------|---|---|
| 1 | Chloroform | | 19 | Dichlormetan/ chloroform | 2:1 |
| 2 | Dichlormetan | | 20 | Dichlormetan/DMF | 7:3 |
| 3 | Chloroform/ metanol | 1:1 | 22 | Tetrahydrofuran/ aceton | 8:2 |
| 4 | Dichlormetan/ chloroform | 7:3 | 23 | Tetrahydrofuran/ DMF | 8:2 |
| 5 | Chloroform/aceton | 6:4 | 24 | Tetrahydrofuran/ DMSO | 8:2 |
| 6 | Tetrahydrofuran | | 25 | Dichlormetan + TBACH | 8 kapek CH ₂ Cl ₂ / 1 kapka TBACH |
| 7 | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 26 | Tetrahydrofuran/ DMSO | 8:2 |
| 8 | Dichlormetan/ chloroform | 8:2 | 27 | Tetrahydrofuran/ DMSO | 9:1 |
| 9 | DMF | | 28 | Dichlormetan/ tetrahydrofuran + TBACH | 2:1 8 kapek CH ₂ Cl ₂ / 1 kapka TBACH |
| 10 | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 29 | Dichlormetan/ benzen | 6:4 |
| 11 | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 30 | Dichlormetan/etanol | 8:2 |
| 12 | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 31 | Dichlormetan/ pyridin | 8:2 |
| 13 | Dichlormetan | | 32 | Tetrahydrofuran/ pyridin | 9:1 |
| 14 | Dichlormetan | | 33 | Chloroform/DMSO | 6:4 |
| 15 | Dichlormetan | | 34 | Tetrahydrofuran/ metanol | 9:1 |
| 16 | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 35 | Dichlormetan/ DMSO | 9:1 |
| 17 | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 36 | Dichlormetan/ DMSO/ pyridin | 8:1:1 |
| 18 | Dichlormetan | | 37 | Tetrahydrofuran/ DMSO/ pyridin | 8:1:1 |

| | | | | | |
|-----------|--------------------------------------|--|-----------|---|--|
| 38 | Dichlormetan/ ethylacetát | 9:1 | 55 | Dichlormetan +TBACH | 8 kapek CH ₂ Cl ₂ / 1 kapka TBACH |
| 39 | Dichlormetan/ metanol | 9:1 | 56 | Dichlormetan/ tetrahydrofuran | 2:1 |
| 40 | Tetrahydrofuran/ dichlorethan | 8:2 | 57 | Dichlormetan/ tetrahydrofuran/ DMSO | 6:3:1 |
| 41 | Chloroform/DMA | 1:1 | 58 | Dichlormetan/ tetrahydrofuran/ DMSO | 6:3:1 |
| 42 | Tetrahydrofuran/ DMA | 7:3 | 59 | Dichlormetan/DMSO | 9:1 |
| 43 | Chloroform/ dichlormetan/ DMSO | 3:3:4 | 60 | Tetrahydrofuran/ DMSO | 8:2 |
| 44 | Dichlormetan/DMF | 7:3 | 61 | Tetrahydrofuran/ metanol | 9:1 |
| 45 | Tetrahydrofuran/ aceton | 8:2 | 62 | Chloroform/DMSO | 6:4 |
| 46 | Tetrahydrofuran/ DMF | 8:2 | 63 | Dichlormetan/ tetrahydrofuran/ DMSO | 6:3:1 |
| 47 | Tetrahydrofuran/ DMSO | 8:2 | 64 | Tetrahydrofuran/ DMSO | 9:1 |
| 48 | Dichlormetan/pyridin | 8:2 | 65 | Tetrahydrofuran/ DMSO | 8:2 |
| 49 | Tetrahydrofuran/ pyridin | 9:1 | 66 | Tetrahydrofuran/ DMSO | 9:1 |
| 50 | Chloroform/DMSO | 6:4 | 67 | Tetrahydrofuran/ metanol | 9:1 |
| 51 | Tetrahydrofuran/ metanol | 9:1 | 68 | Dichlormetan/DMSO | 9:1 |
| 52 | Dichlormetan/DMSO | 9:1 | 69 | Dichlormetan/ DMSO/ pyridin | 8:1:1 |
| 53 | Dichlormetan/ DMSO/ pyridin | 8:1:1 | 70 | Dichlormetan/ tetrahydrofuran/ DMSO | 6:3:1 |
| 54 | Dichlormetan +TBACH | 8 kapek CH ₂ Cl ₂ / 1 kapka TBACH | | | |

Příloha B – Vypočítané HSP složky pro všechny směsi rozpouštědel

| Směs rozpouštědel | Poměr | δ_a [MPa ^{1/2}] | δ_p [MPa ^{1/2}] | δ_h [MPa ^{1/2}] | δ_t [MPa ^{1/2}] |
|---|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Chloroform | | 17,8 | 3,1 | 5,7 | 18,95 |
| Dichlormetan | | 18,2 | 6,3 | 6,1 | 20,20 |
| Chloroform/metanol | 1:1 | 16,45 | 7,7 | 14 | 22,93 |
| Dichlormetan/chloroform | 7:3 | 18,08 | 5,34 | 5,98 | 19,78 |
| Chloroform/aceton | 6:4 | 16,88 | 6,02 | 6,22 | 18,97 |
| Tetrahydrofuran | | 16,8 | 5,7 | 8 | 19,46 |
| Dichlormetan/DMF | 7:3 | 17,96 | 8,52 | 7,66 | 21,30 |
| Dichlormetan/chloroform | 8:2 | 18,12 | 5,66 | 6,02 | 19,92 |
| DMF | | 17,4 | 13,7 | 11,3 | 24,86 |
| Dichlormetan/chloroform | 2:1 | 17,886 | 5,181 | 5,907 | 19,54 |
| Tetrahydrofuran/aceton | 8:2 | 16,54 | 6,64 | 7,8 | 19,46 |
| Tetrahydrofuran/DMF | 8:2 | 16,92 | 7,3 | 8,66 | 20,36 |
| Tetrahydrofuran/DMSO | 8:2 | 17,12 | 7,84 | 8,44 | 20,63 |
| Dichlormetan + TBACH | 8 kapek CH ₂ Cl ₂ / 1 kapka TBACH | 18,2 | 6,3 | 6,1 | 20,20 |
| Tetrahydrofuran/DMSO | 9:1 | 16,96 | 6,77 | 8,22 | 20,03 |
| Dichlormetan/tetrahydrofuran + TBACH | 2:1 8 kapek CH ₂ Cl ₂ / 1 kapka TBACH | 17,556 | 6,039 | 6,666 | 19,73 |
| Dichlormetan/benzen | 6:4 | 18,04 | 1,86 | 4,22 | 18,62 |
| Dichlormetan/etanol | 8:2 | 17,72 | 6,8 | 8,76 | 20,90 |
| Dichlormetan/pyridin | 8:2 | 18,36 | 6,8 | 6,06 | 20,50 |
| Tetrahydrofuran/pyridin | 9:1 | 17,02 | 6,01 | 7,79 | 19,66 |
| Chloroform/DMSO | 6:4 | 18,04 | 8,42 | 7,5 | 21,27 |
| Tetrahydrofuran/metanol | 9:1 | 16,63 | 6,36 | 9,43 | 20,15 |
| Dichlormetan/DMSO | 9:1 | 18,22 | 7,31 | 6,51 | 20,68 |
| Dichlormetan/DMSO/pyridin | 8:1:1 | 18,3 | 7,56 | 6,49 | 20,84 |

| | | | | | |
|---------------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|
| Tetrahydrofuran/DMSO/ pyridin | 8:1:1 | 17,18 | 7,08 | 8,01 | 20,23 |
| Dichlormetan/ethylacetát | 9:1 | 17,96 | 6,2 | 6,21 | 19,99 |
| Dichlormetan/metanol | 9:1 | 17,89 | 6,9 | 7,72 | 20,67 |
| Tetrahydrofuran/dichloretan | 8:2 | 17,24 | 6,04 | 7,22 | 19,64 |
| Chloroform/DMA | 1:1 | 17,3 | 7,3 | 7,95 | 20,39 |
| Tetrahydrofuran/DMA | 7:3 | 16,8 | 7,44 | 8,66 | 20,31 |
| Chloroform/dichlormetan/ DMSO | 3:3:4 | 18,16 | 9,38 | 7,62 | 21,81 |
| Dichlormetan/tetrahydrofuran | 2:1 | 17,556 | 6,039 | 6,666 | 19,73 |
| Dichlormetan/tetrahydrofuran/ DMSO | 6:3:1 | 17,8 | 7,13 | 7,08 | 20,44 |

Příloha C - Vypočítané vzdálenosti rozpouštědel a jejich směsí od centra rozpustnostní sféry polymeru

| Směs rozpouštědel | Poměr | Vzdálenost $D_{(S-P)}$ [MPa^{1/2}] |
|---|---|--|
| Chloroform | | 13,57848 |
| Dichlormetan | | 13,8547 |
| Chloroform/metanol | 1:1 | 10,98704 |
| Dichlormetan/chloroform | 7:3 | 13,68799 |
| Chloroform/acetón | 6:4 | 11,28276 |
| Tetrahydrofuran | | 10,75393 |
| Dichlormetan/DMF | 7:3 | 13,26385 |
| Dichlormetan/chloroform | 8:2 | 13,73575 |
| DMF | | 14,05684 |
| Dichlormetan/chloroform | 2:1 | 13,34668 |
| Tetrahydrofuran/acetón | 8:2 | 10,2575 |
| Tetrahydrofuran/DMF | 8:2 | 10,9464 |
| Tetrahydrofuran/DMSO | 8:2 | 11,42131 |
| Dichlormetan + TBACH | 8 kapek CH ₂ Cl ₂ / 1 kapka TBACH | 13,8547 |
| Tetrahydrofuran/DMSO | 9:1 | 11,03408 |
| Dichlormetan/tetrahydrofuran + TBACH | 2:1 8 kapek CH ₂ Cl ₂ / 1 kapka TBACH | 12,47249 |
| Dichlormetan/benzen | 6:4 | 14,82266 |
| Dichlormetan/etanol | 8:2 | 12,50128 |
| Dichlormetan/pyridin | 8:2 | 14,18278 |
| Tetrahydrofuran/pyridin | 9:1 | 11,20628 |
| Chloroform/DMSO | 6:4 | 13,42704 |
| Tetrahydrofuran/metanol | 9:1 | 10,29033 |
| Dichlormetan/DMSO | 9:1 | 13,83398 |
| Dichlormetan/DMSO/pyridin | 8:1:1 | 14,01397 |
| Tetrahydrofuran/DMSO/ Pyridin | 8:1:1 | 11,51248 |

| | | |
|---------------------------------------|-------|----------|
| Dichlormetan/ethylacetát | 9:1 | 13,36294 |
| Dichlormetan/metanol | 9:1 | 12,94649 |
| Tetrahydrofuran/dichloretan | 8:2 | 11,73784 |
| Chloroform/DMA | 1:1 | 11,77397 |
| Tetrahydrofuran/DMA | 7:3 | 10,7218 |
| Chloroform/dichlormetan/ DMSO | 3:3:4 | 13,82451 |
| Dichlormetan/tetrahydrofuran | 2:1 | 12,47249 |
| Dichlormetan/tetrahydrofuran/ DMSO | 6:3:1 | 12,8858 |